N° D'ORDRE :

246

THÈSE

PRÉSENTÉE

A

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yvan ROUSSET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES LUMINESCENCES RETARDÉES DES CRISTAUX MOLÉCULAIRES.

Soutenue le 12 mars 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. SERVANT, Professeur ..... *Président.*

J. CHAPELLE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay .....

R. GAY, Professeur ..... } *Examinateurs.*

J. RUAMPS, Professeur.....

R. LOCHET, Professeur.....

1969

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543911_0002

Université
de Bordeaux

FACULTE DES SCIENCES

Doyen honoraire : M. BRUS

Doyen : M. CALAS

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs

M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et Minéralogie
M. PACAULT	Chimie Physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique Physique
M. PATY	Chimie
M. BORDES	Préhistoire
M. SECHET	Botanique
M. BAGANAS	Mathématiques
M. VALENTIN	Radioélectricité
M. ENNOUCHI	Géologie
M. EYME	Botanique
M. RUAMPS	Physique électronique
M. FRAINNET	Chimie organique
M. HOARAU	Chimie physique
M. MARCHAND	Chimie
M. LALANDE	Chimie appliquée
M. GOTTIS	Géologie dynamique
M. LEMANCEAU	Chimie
M. CARDO	Psychophysiologie
M. ROCH	Physique
M. BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)

M. CLASTRE	Cristallographie Physique
M. JOUSSOT-DUBIEN	Chimie
M. VALADE	Chimie organique
M. SURDIN	Automatique
M. LABOUESSE	Biochimie
M. BLONDEL	Mathématiques
M. SOURISSEAU	Chimie
Mlle FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN	Géologie
M. LOCHET	Physique
M. VINDT	Biologie végétale
M. REGNIER	Mathématiques
Mlle LAFFITTE	Physique
M. DESTRIAU	Chimie
M. PETIT	Physique corpusculaire
M. BARAUD	Chimie biologique
M. EMBERGER	Géologie
M. BOTHOREL	Chimie
M. CHARRU	Physique
M. SIMONOFF	Chimie physique
M. LASCOMBE	Chimie
M. RIMPAULT	Physique théorique
M. BARETS	Biologie animale
M. PINEAU	Chimie
M. LEVEQUE	Géologie approfondie
M. BOUSSEAU	Physique
M. MENNRATH	Physique
M. ANDRE	Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT	Chimie organique
M. MARTINET	Calcul infinitésimal
M. N	Informatique

Maitre de Conférences honoraire : M. de PUYMALY

Maitres de Conférences

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
M. RAULT	Chimie minérale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. de MAHTAN	Mathématiques
M. N	Physique théorique
M. N	Physique théorique

Conseiller administratif : M. LLORENS

N° D'ORDRE :

246

THÈSE

PRÉSENTÉE

A

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Yvan ROUSSET

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES LUMINESCENCES RETARDÉES DES CRISTAUX MOLÉCULAIRES.

Soutenue le 12 mars 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. R. SERVANT, Professeur ..... *Président.*

J. CHAPELLE, Professeur à la Faculté des Sciences d'Orsay ..... } *Examinateurs.*

R. GAY, Professeur ..... } *Examinateurs.*

J. RUAMPS, Professeur ..... } *Examinateurs.*

R. LOCHET, Professeur ..... } *Examinateurs.*

1969

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A la mémoire de ma mère
A mon père

A ma femme
A ma fille

SOMMAIRE

Page

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I

TRANSFERTS D'ENERGIE ELECTRONIQUE MOLECULAIRES 5

Les transferts d'énergie électronique dans les solutions 7
Théorie classique de J.Perrin 8
Théorie quantique de F. Perrin 8
Théorie de Förster 10
Théorie de Dexter, transferts triplet-triplet 12

Les excitons dans les cristaux moléculaires 15
Dimères 15
Chaînes linéaires 18
Cristaux moléculaires 20
Migration de l'énergie à travers un cristal 23
Excitons triplets 25
Exciton de Frenkel - Exciton de Wannier 29

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES 31

Phosphoroscope synchrone 33
Spectrographe à optique de verre 35
Châssis photographique 38
Spectrographe à optique de quartz 41
Efficacité d'un phosphoroscope 43
Rendement 43
Mesure de durée de vie 45
Principe de la mesure des durées de vie 46
Phosphoroscope à vitesse variable 53
Cryostat 55

CHAPITRE III

EXCITON SINGULET ET FLUORESCENCE RETARDEE 59

Introduction 61
Anthracène dans naphtalène 62
Anthracène dans phénanthrène 67
Naphtacène dans anthracène 69
Interprétation des résultats 70
Hypothèse sur la nature de l'état métastable, et interprétation de l'énergie d'activation ΔE 74
Interprétation de l'influence de la concentration du soluté sur les intensités des fluorescences directes et retardées 78

CHAPITRE IV

L'EXCITON TRIPLET DANS LA BENZOPHENONE EMISSION ET TRANSFERT 83

Introduction 85
Phosphorescence de la benzophénone pure cristallisée 88
Analyse spectrale 89
Mesures de durées de vie et des intensités relatives des spectres I et II 91
Interprétation 94
Transferts $T \longrightarrow T$ benzophénone-naphtalène 96
Introduction 96
Méthode expérimentale 97
Cristaux de benzophénone dopés au naphtalène ... 101
Cristaux de naphtalène dopés à la benzophénone .. 105
Finesse de l'émission du naphtalène 106

CHAPITRE V

ANNIHILATION DES EXCITONS TRIPLETS ET FLUORESCENCE RETARDEE 111

Introduction 113

Anthracène 115
Phénanthrène 120
Naphtalène 122

RESUME ET CONCLUSIONS 125

BIBLIOGRAPHIE 129

PLANCHES HORS-TEXTE

INTRODUCTION

Les phénomènes de fluorescence sensibilisée les plus anciennement connus sont relatifs aux cristaux moléculaires. Ainsi l'anthracène cristallisé renfermant 10^{-4} mole/mole de naphtacène et éclairé en lumière de Wood brille en vert qui est la couleur de la fluorescence du naphtacène tandis que ce cristal dissous dans le benzène donne une belle fluorescence bleue spécifique de l'anthracène. Cette exaltation de la fluorescence de l'impureté aux dépens du solvant cristallisé a été à l'origine de nombreuses erreurs dans l'attribution des spectres de luminescence et dans l'interprétation du mécanisme des transferts.

Du point de vue théorique depuis les travaux de Frenkel sur les cristaux de gaz rares et surtout de Davydov sur les cristaux moléculaires, on admet couramment qu'il s'agit d'une migration dans le cristal de l'énergie électronique d'excitation. Du point de vue expérimental de nombreux résultats quantitatifs diffèrent encore suivant le degré de pureté du cristal utilisé.

Théorie et mesures se sont rapportées tout d'abord à l'exciton singulet, c'est-à-dire à la délocalisation (et donc à la migration) de l'énergie électronique correspondant à l'état excité le plus bas de la molécule isolée. Parallèlement on assistait au développement de la théorie et de l'étude expérimentale des transferts d'énergie électronique entre molécules d'une solution rigidifiée et à leur extension à l'état triplet (Ermolaev et Terenin 1962).

Lorsque nous avons commencé nos recherches, la découverte au Laboratoire, puis indépendamment par Hochstrasser des transferts triplet-triplet dans les mélanges cristallisés de benzophénone et de naphtalène, était relativement récente (1962) et portait sur la benzophénone impure. La découverte par Muel (1962) dans les solutions rigidifiées de la fluorescence retardée qui résulte de

l'annihilation de deux triplets, a précédé de très peu l'obtention de la fluorescence retardée dans les cristaux d'anthracène sous l'effet d'un laser (1963). Le développement de l'étude théorique de l'exciton triplet a été stimulé par ces découvertes. Dans la mise au point de 1967 des deux auteurs les plus abondants sur ce sujet, Rice et Jortner, c'est la nature même de l'exciton triplet qui est contestée avec l'introduction des paires d'ions.

Etant donnés les résultats déjà obtenus au Laboratoire dans l'étude des transferts par exciton singulet et triplet et l'intérêt que manifestaient les théoriciens pour ces phénomènes, j'ai cherché en perfectionnant les dispositifs expérimentaux et en opérant sur des solvants de grande pureté à préciser de nombreux résultats et à en obtenir de nouveaux.

Devant une évolution aussi rapide des théories de l'exciton des cristaux moléculaires, je me suis permis de faire précéder l'exposé de mes travaux et de leur interprétation, d'un résumé de nos connaissances actuelles.

En ce qui concerne l'exciton singulet, j'ai montré qu'au voisinage de la température ordinaire, il était à l'origine des fluorescences retardées du solvant et du soluté, et que sa migration avantage l'émission du soluté.

La benzophénone est le seul cristal avec lequel on peut observer une émission due à l'exciton triplet. Après avoir précisé la composition spectrale et la durée de vie des émissions de ce cristal pur, j'ai étudié les transferts triplet-triplet benzophénone-naphtalène.

Dans les cristaux d'acènes, où l'exciton triplet ne paraît pas en émission, on peut cependant montrer sa migration et mesurer sa durée de vie à partir de la fluorescence retardée qui résulte de l'annihilation de deux excitons triplets.

On verra dans la description des montages que, grâce à l'ingéniosité de Monsieur le Professeur Lochet, j'ai eu l'énorme avantage de trouver au départ un matériel de choix pour cette étude de rayonnements de faible intensité. Il ne m'a pas épargné

ses judicieux conseils au cours de la réalisation et la mise au point de nouveaux dispositifs. Je le prie d'accepter l'hommage de ma profonde gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur Clastre et mon collègue Housty, Maitre-assistant au Laboratoire de Cristallographie que dirige Monsieur le Professeur Gay, qui m'ont permis d'utiliser un ingénieux dispositif de purification par fusion de zones, et d'obtenir ainsi des solvants de grande pureté.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur Servant de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et à Messieurs les Professeurs Chapelle, Gay et Ruamps d'avoir bien voulu accepter de juger ce travail.

Je remercie cordialement pour leur efficace collaboration Mme Ischan, MM. Martin, Laporte et Sancey, candidats au D.E.S. ou au D.E.A. 1ère année.

Je suis heureux de l'occasion qui m'est offerte de rendre hommage au dévouement et à la gentillesse de l'ensemble des collaborateurs techniques et administratifs du Laboratoire d'Optique Moléculaire, MM. Lozano, Destor, Barthe, Hau, Hernandez, Gaillard et Mme Robert.

Enfin je serais heureux si l'intérêt de ce travail, pouvait récompenser mon père, Directeur du Laboratoire d'Optique Moléculaire, des conseils et des encouragements qu'il ne m'a pas ménagés depuis mon arrivée au Laboratoire.

CHAPITRE I

TRANSFERTS D'ENERGIE ELECTRONIQUE MOLECULAIRES

TRANSFERTS D'ENERGIE ELECTRONIQUE MOLECULAIRES

A - LES TRANSFERTS D'ENERGIE ELECTRONIQUE DANS LES SOLUTIONS

L'étude de la luminescence a permis dans de nombreux cas de montrer qu'une molécule ou un atome excités peuvent céder leur énergie électronique d'activation à une molécule ou un atome dans l'état fondamental. De tels transferts d'énergie ont été observés dans les mélanges de vapeurs, atomiques ou moléculaires, dans les solutions fluides ou rigidifiées et enfin dans les cristaux moléculaires purs ou dopés, dont il sera question dans ce mémoire.

Les études des transferts dans les vapeurs monoatomiques qui ont suivies les expériences de Franck J. et Cario G. (1926) sur le mélange mercure (donneur) - thalium (accepteur) et qui se sont étendues à de nombreux accepteurs (alcalins, Ag, Cd, Zn, In) [1, 1](*) comme celles plus récentes sur les mélanges de vapeurs de carbures aromatiques [1, 2] ne permettent cependant pas de prouver l'existence de transferts en dehors de chocs.

Ce sont les recherches sur les solutions fluides ou rigidifiées de faibles concentrations en molécules de donneur et d'accepteur qui ont permis de vérifier les théories les plus récentes à distance entre molécules de nature différente, lorsque l'énergie d'activation du donneur est supérieure à celle de l'accepteur.

(*) La bibliographie, rassemblée par chapitre indiqué par le chiffre romain, se trouve à la fin de ce mémoire.

Nous exposerons dans leur ordre chronologique, les différentes théories de la fluorescence sensibilisée dans le cas des solutions.

1/ - Théorie de J.Perrin

L'analogie entre une molécule activée et un oscillateur électromagnétique excité est à l'origine de la théorie classique de J. Perrin [1,3] qui fait intervenir les phénomènes d'induction électromagnétique pour expliquer les transferts à distance; cette théorie suppose que les deux oscillateurs sont rigoureusement synchrones, donc qu'il s'agit d'atomes ou de molécules identiques. Elle avait été avancée par J. Perrin pour expliquer le comportement de la fluorescence des solutions de colorants; en supposant que l'énergie d'excitation puisse passer de molécule de soluté en molécule de soluté jusqu'à ce que par un processus de conversion interne, la dernière molécule activée se désactive sans émission, on peut rendre compte de l'extinction et de la dépolarisation de la fluorescence quand on augmente la concentration.

2/ - Théorie quantique de F.Perrin

F. Perrin [1,4] traite le cas de deux atomes, identiques, immobiles, l'un dans un état excité, l'autre dans l'état fondamental, couplés par l'énergie d'interaction U des moments dipolaires de transition. Cette théorie est moins générale que la théorie ultérieure de Förster relative à des molécules différentes, mais c'est une excellente approche de la théorie de l'exciton. L'état du système oscille lentement entre les états extrêmes, ou alternativement l'un des atomes est dans l'état excité et l'autre dans l'état normal. Dans le cas général, l'état du système est défini par la superposition de ces états dans des proportions $\cos^2 \frac{2\pi Ut}{h}$ et $\sin^2 \frac{2\pi Ut}{h}$; ce qui veut dire que si l'on faisait à l'instant t une expérience permettant de connaître en les séparant les états des deux atomes, on aurait pour un atome déterminé la probabilité $\cos^2 \frac{2\pi Ut}{h}$ de le trouver dans l'état excité et la probabilité complémentaire $\sin^2 \frac{2\pi Ut}{h}$ de le trouver dans l'état normal. En particulier, on est certain qu'aux instants $t=0, \frac{h}{2U} \ldots, n\frac{h}{2U}$ l'atome qui au temps $t=0$ était excité, se retrouve dans cet état

et qu'aux instants $t = \frac{1}{2}\frac{h}{2U}, \ldots \frac{2n+1}{2}\frac{h}{2U}$, il se retrouve dans l'état fondamental. La durée d'un transfert est certainement inférieure à $\tau = \frac{h}{4U}$.

On peut comparer cette durée τ à la durée moyenne de vie τ_o d'un atome isolé dans l'état excité; τ_o et τ sont inversement proportionnels au carré du moment de transition :

$$\frac{1}{\tau_o} = \frac{64\,\pi^4 \nu^3}{3hc^3} \left|\mu\right|^2$$

$$\frac{1}{\tau} = \frac{4u}{h} = \frac{4}{h}\frac{\left|\mu\right|^2}{R^3}$$

R : distances des centres des deux atomes, μ : module du moment de la transition liée à la variation d'énergie $h\nu$ d'où :

$$\frac{\tau}{\tau_o} = \frac{16\,\pi^4}{3}\left(\frac{R}{\lambda}\right)^3$$

Pour une certaine distance R_o, la durée maximum d'un transfert est égale à la durée de vie moyenne, ou encore la probabilité du transfert est la même que pour tout autre mode de désactivation, avec ou sans émission; en égalant τ et τ_o on en tire :

$$R_o = \lambda \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi^4}} \simeq \frac{\lambda}{10}$$

Cette distance est considérablement plus grande que les dimensions atomiques.

En adaptant sa théorie au cas de molécules identiques en solutions, F. Perrin a obtenu des valeurs plus faibles de R_o : $\frac{\lambda}{30} < R_o < \frac{\lambda}{20}$, soit $150\ \text{Å} < R_o < 250\ \text{Å}$. Ces valeurs théoriques sont encore deux fois plus élevées que celles qu'on peut déduire de l'étude de la dépolarisation par concentration de la fluorescence des colorants en solution visqueuse.

3/ - Théorie de Förster [1, 5]

Soient deux molécules, D et A dans leur état fondamental D^* et A^* dans leurs états excités. Si un état excité de A possède la même énergie qu'un état excité de D, il existe entre les molécules D^* et A comme entre les molécules D et A^* une énergie d'interaction par résonance, liée aux moments des transitions $D^* \longrightarrow D$ et $A^* \longrightarrow A$, et comme l'avait montré F.Perrin corrélativement on peut calculer une probabilité non nulle pour que l'excitation de D^* apparaisse dans la molécule A.

Soit une solution de deux molécules D et A dont les niveaux d'énergie électroniques et vibratoires sont représentés schématiquement sur la figure (I, 1). Par absorption de lumière, la molécule

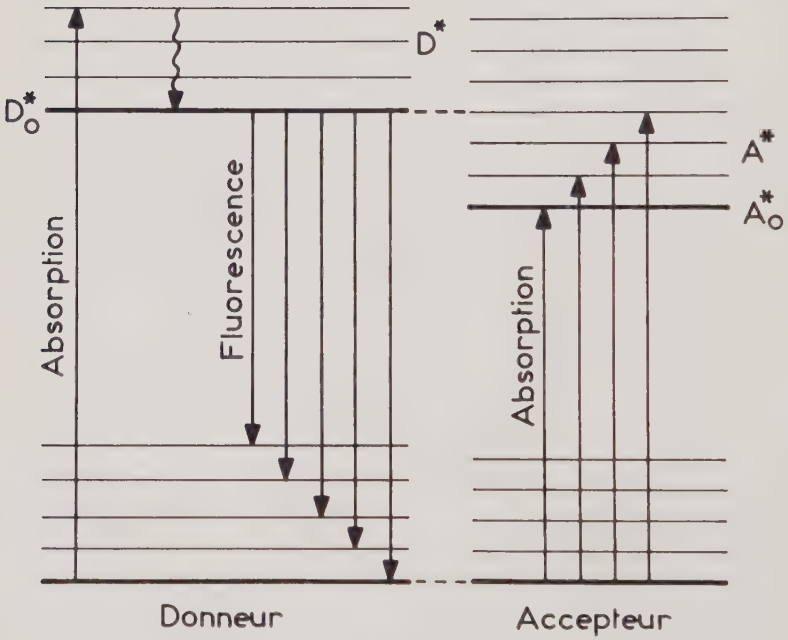


Figure I, 1

D est portée dans un état vibronic. Sous l'effet des chocs, elle perd rapidement, en moins de 10^{-12} s., son excédent d'énergie vibrationnelle de l'état D_o^* dont la durée de vie est de l'ordre de 10^{-8} s., la molécule revient sur les niveaux vibrationnels de l'état fondamental. C'est l'émission de fluorescence. Nous avons également représenté les niveaux vibronics de la molécule A, en supposant l'énergie du niveau D_o^* supérieure à celle du niveau A_o^*. Dans ces conditions, comme pour les molécules polyatomiques, il existe de très nombreux niveaux vibronics, la résonance peut s'étendre à un grand nombre de paires de niveaux. La probabilité des transferts augmente donc avec l'importance du recouvrement des spectres de fluorescence du donneur D et du spectre d'absorption de l'accepteur A.

Pour les vérifications expérimentales, il est commode d'utiliser la formule de Förster, qui donne la distance critique de R_o des molécules D^* et A pour laquelle, le transfert et toute autre forme de désactivation, radiative ou non, sont également probables. On trouve que R_o^6 augmente avec la durée de vie effective τ du donneur et avec l'intégrale de recouvrement $\int_o^\infty F_D(\bar{\nu})\ F_A(\bar{\nu})\ \frac{d\bar{\nu}}{\bar{\nu}^2}$ où $F_A(\bar{\nu})$ et $F_D(\bar{\nu})$ sont les forces des oscillateurs de chaque molécule pour la fréquence $\bar{\nu}$ (en cm^{-1}). Dans la pratique, on évalue $F_A(\bar{\nu})$ à partir des coefficients d'extinction moléculaire $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ de l'accepteur et pour le calcul de $F_D(\bar{\nu})$, on admet que le spectre de fluorescence du donneur est l'image-miroir du spectre d'absorption du donneur, le miroir étant placé en $\bar{\nu}_o$, moyenne arithmétique des fréquences en cm^{-1} des maxima d'absorption et de fluorescence; d'où la nouvelle forme de l'intégrale :

$$\frac{1}{\bar{\nu}_o^2} \int_o^\infty \varepsilon_A(\bar{\nu})\ \varepsilon_D(2\bar{\nu} - \bar{\nu}_o)\, d\bar{\nu}.$$

A la distance critique R_o on peut faire correspondre la concentration critique $[A_o]$ de l'accepteur qui réduit de moitié le rendement de la fluorescence. En opérant avec des concentrations du donneur plus faibles que celles de l'accepteur, on peut admettre que chaque sphère de rayon R_o centrée sur une molécule d'accepteur renferme au plus une molécule de donneur, d'où si $[A_o]$ est en ML^{-1}

et R_o en Å :

$$[A_o] \times \frac{4\pi N}{3} R_o^3 \times 10^{-24} = 1000$$

$$R_o = 7,35\ [A_o]^{-1/3}$$

Avec les solutions de colorants, des mesures de rendement de la fluorescence aux différentes concentrations ont conduit à des valeurs de R_o comprises entre 50 et 100 Å en bon accord avec les prévisions de la théorie de Förster .

On trouvera dans la mise au point de Dubois [1,6] des vérifications plus récentes. Suivant les couples de molécules D et A l'intégrale de recouvrement calculée variait de 1 à 10^6 ce qui entrainait pour R_o des variations de 1 à 10 qu'on retrouvait en général par l'expérience.

Transferts $T_D \longrightarrow S^*_A$ [1,7] et [1,8]

On peut remarquer que si la transition $D^* \longrightarrow D$ est quasi-interdite (par la règle du spin) tandis que la transition $A^* \longrightarrow A$ reste permise, la faible valeur de $F_D(\bar{\nu})$ est compensée par la longue durée de vie du donneur dans l'état excité. C'est ainsi qu'on a pu observer des transferts par résonance, à plusieurs dizaines d'Å, dans des solutions vitreuses à 77°K depuis l'état triplet le plus bas T_D du donneur jusqu'à l'état singulet excité S^*_A de l'accepteur (à la condition que l'énergie de S^*_A soit inférieure à celle de T_D).

4/ - Théorie de Dexter [1,9]

Transferts triplet-triplet ($T_D \longrightarrow T_A$)

Si les états excités sont des états triplets, alors à la fois les deux transitions optiques $D^* \longrightarrow D$ et $A^* \longrightarrow A$ sont interdites à cause du changement de multiplicité du spin : les coefficients ε_A et ε_D sont très faibles et la longue durée de vie du donneur ne compense plus la diminution de l'intégrale de recouvrement. La formule de Förster conduit à une distance critique R_o inférieure aux dimensions moléculaires.

En opérant sur des solutions alcooliques rigidifiées à 77°K de benzophénone (D) et de naphtalène (A) Ermolaev et Terenin [1,10] ont montré que par transfert de l'énergie électronique des molécules de benzophénone excitées sélectivement dans l'état triplet portent aux molécules de naphtalène dans l'état triplet et leur retour dans l'état normal s'accompagne d'une émission de phosphorescence

$$D_T^* + A \longrightarrow D + A_T^*$$

$$A_T^* \longrightarrow A + h\nu$$

Ils ont trouvé pour R_o une valeur voisine de 13 Å, bien plus grande que celle calculée à partir de la formule de Förster. On trouvera les résultats de nombreuses mesures dans le mémoire de Ermolaev et Terenin [1,10], dans la mise au point de Dubois [1,6] et dans les travaux de Martinez [1,11].

C'est un mécanisme d'échange électronique et non plus un mécanisme de résonance qui est à l'origine des transferts d'excitation triplet-triplet. Supposons qu'une molécule excitée du donneur D^* soit suffisamment proche d'une molécule d'accepteur A dans l'état fondamental pour que leurs deux nuages électroniques se recouvrent partiellement. Les électrons étant indiscernables, un électron excité de D^* peut être aussi bien attribué à un état excité de même énergie de la molécule A. Ce mécanisme d'échange se traduit par un transfert d'énergie électronique.

Dexter a montré que la probabilité d'un transfert est proportionnelle au carré de l'intégrale d'échange :

$$\int \Psi_{D^*}(1)\Psi_{A}(2)\ H\ \Psi_{D}(2)\Psi_{A^*}(1)\ d\tau_{12} \quad \text{où } \Psi_{D^*}\Psi_{A} \text{ et } \Psi_{D}\Psi_{A^*}$$

sont les fonctions d'ondes électroniques dans l'état initial et l'état final, les labels (1) et (2) servant à marquer les électrons concernés par l'échange; H est l'opérateur $\frac{e^2}{r_{12}}$ où r_{12} est la distance entre les électrons (1) et (2). Comme les densités des nuages électroniques sont rapidement décroissantes quand on s'éloigne des noyaux périphériques cette intégrale, et donc la probabilité des transferts est toujours faible sauf si les molécules sont pratiquement au contact.

Il est important de remarquer que contrairement à ce qui se passe pour les transferts par résonance le changement de multiplicité au cours des deux transitions $D^*_T \longrightarrow D$ et $A^*_T \longrightarrow A$ ne supprime pas les transferts par mécanisme d'échange. Si, en effet, on introduit explicitement les orbitales de spin S et si on remarque que l'hamiltonien H n'opère pas sur les fonctions de spin, on peut écrire l'intégrale d'échange sous la forme d'un produit de trois intégrales :

$$\int \psi_{D^*}(1)\psi_{A}(2)\, H\, \psi_{D}(2)\psi_{A^*}(1)d\tau_{12} \times \int_1 S_{D^*}(1)\, S_{A^*}(1)\, d\tau_1 \times \int_2 S_{D}(2)\, S_{A}(2)\, d\tau_2$$

Les intégrales de spin ne sont pas nulles si <u>à la fois</u> D^* et A^* sont des états triplets.

Dans la formule définitive qui donne le nombre de transferts par seconde, entre molécules différentes, Dexter a mis en évidence l'intégrale de recouvrement du spectre d'émission $T \longrightarrow S$ du donneur et du spectre d'absorption $T \longleftarrow S$ de l'accepteur. Cette intégrale n'est pas nulle si la bande (0,0) du triplet du donneur a une énergie supérieure à celle du triplet de l'accepteur. On trouve, en effet, que la probabilité des transferts par énergie d'échange est proportionnelle à $\frac{4\pi^2}{h^2} Z^2 \int f_D(\bar{\nu}) \varepsilon_A(\bar{\nu})\, d\bar{\nu}$ où $\varepsilon_A(\bar{\nu})$ est le coefficient d'extinction moléculaire de l'accepteur pour la fréquence $\bar{\nu}$ de la transition $T \longrightarrow S$ et où $f_D(\bar{\nu})$ traduit la distribution de l'énergie dans le spectre de phosphorescence ($T \longrightarrow S$) du donneur (ici, l'emploi de l'image-miroir $\varepsilon_D(2\bar{\nu}_o - \bar{\nu})$ du spectre d'absorption $T \longleftarrow S$ du donneur n'est d'aucun intérêt, l'absorption interdite $T \longleftarrow S$ étant en général moins bien connue que l'émission $T \longrightarrow S$). Le coefficient Z^2 proportionnel au carré de l'intégrale d'échange, ne peut être évalué directement à partir des propriétés optiques de la molécule. On le pose égal à $\exp(-\frac{2R}{L})$ où L est le rayon de Bohr effectif moyen de D^* et de A, et R la distance des centres des deux molécules. La forme de ce facteur se justifie en admettant pour la densité électronique d'une molécule une décroissance exponentielle à partir d'une certaine distance du centre.

Si donc aux faibles distances intermoléculaires les transferts par mécanisme d'échange $T_D \longrightarrow T_A$ deviennent possibles leur probabilité reste cependant faible devant celle des transferts par résonance $S^*_D \longrightarrow S^*_A$. En d'autres termes les transferts $S^*_D \longrightarrow S^*_A$ sont plus rapides que les transferts $T_D \longrightarrow T_A$. Mais la durée de vie de la molécule dans

dans l'état triplet étant beaucoup plus longue que celle de l'état singulet (quelques secondes au lieu de 10^{-8} s.) l'efficacité de ces deux modes de transferts peut devenir comparable si les molécules sont suffisamment rapprochées, ce qui est précisément le cas des cristaux moléculaires.

B - LES EXCITONS DANS LES CRISTAUX MOLECULAIRES

Dans les cristaux moléculaires aromatiques, les forces d'attraction entre les molécules sont beaucoup plus faibles que celles qui s'exercent entre les atomes d'une même molécule de sorte qu'en première analyse les molécules conservent leur individualité.

C'est pourquoi il est tout naturel, quand on veut prévoir les propriétés optiques d'un cristal moléculaire de supposer en première approximation que ces propriétés déterminées par celles de la molécule isolée et de considérer l'effet des interactions moléculaires comme une perturbation.

C'est Frenkel [I, 12] le premier qui a montré sur un modèle de cristal atomique (gaz rare) que l'interaction de résonance entre atomes identiques expliquait la migration de l'énergie à travers le cristal (exciton) et l'existence dans le cristal d'états excités d'énergies différentes de ceux de la molécule isolée. Davydov [I, 13] a étendu cette théorie aux cristaux moléculaires. Il a calculé la diminution d'énergie quand on passe de la molécule isolée au cristal et il a montré que si la maille contient plusieurs molécules, les niveaux énergétiques éclatent en niveaux voisins dont la séparation est liée à la force des transitions correspondantes. Il a prévu enfin la forte polarisation des transitions correspondant aux différents états excités du cristal. Deux remarquables mises au point (Mc Clure [I, 14] et H.C. Wolf [I, 15]) avaient suivi la parution de l'ouvrage de Davydov. De nombreux raffinements ont été apportés à la théorie primitive de Davydov. On trouvera une bibliographie très complète dans le récent ouvrage de D.P. Craig et S.H. Walmsley [I, 16].

1/ - Dimères

On peut montrer simplement dans le cas d'un couple de molécules identiques (dimère) que l'exciton de Frenkel n'est qu'une généralisation de l'effet d'une interaction entre états excités. On

suppose que le recouvrement des orbitales moléculaires est faible de sorte que, comme dans le cristal moléculaire, chaque molécule garde son individualité. Il est alors possible en première approximation de considérer que soit l'une, soit l'autre des molécules est portée dans un état excité, ce que nous pouvons symboliser par $A'_1\ A_2$ et $A_1\ A'_2$. A ces deux situations correspond strictement la même énergie, mais la dégénerescence est levée s'il existe une interaction entre les deux molécules : il va s'établir pour le dimère deux états stationnaires distincts pour lesquels l'énergie est également répartie entre les deux molécules. C'est le cas le plus simple d'un transfert par exciton.

Si l'on représente par $\Psi_1, \Psi_2, \Psi'_1, \Psi'_2$ les fonctions d'onde électronique des molécules isolées, 1 et 2, dans l'état fondamental et dans l'état excité; et si l'on pose égales à E_1 et E_2 les énergies dans l'état fondamental ($E_1 = E_2$), on obtient pour l'énergie E_f du dimère dans l'état fondamental :

$$E_f = E_1 + E_2 + \langle \Psi_1\ \Psi_2 \mid V \mid \Psi_1\ \Psi_2 \rangle$$

où V est le potentiel d'interaction coulombien que nous limiterons ici, à l'interaction dipôle-dipôle, les dipôles étant supposés ponctuels.

Le dernier terme représente l'énergie d'interaction de Van der Waals et se traduit par un abaissement de l'énergie, soit D.

On montre ensuite que les fonctions d'ondes $\Psi'_{\pm}$ pour les états excités du dimère sont de la forme :

$$\Psi'_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\Psi'_1 \Psi_2 \pm \Psi_1\ \Psi'_2)$$

et que les énergies E' et E" de ces états excités dont données par :

$$E' = E'_1 + E_2 + \langle \Psi'_1 \Psi_2 \mid V \mid \Psi'_1 \Psi_2 \rangle + \langle \Psi'_1 \Psi_2 \mid V \mid \Psi_1 \Psi'_2 \rangle$$

$$E'' = E'_1 + E_2 + \langle \Psi'_1 \Psi_2 \mid V \mid \Psi'_1 \Psi_2 \rangle - \langle \Psi'_1 \Psi_2 \mid V \mid \Psi_1 \Psi'_2 \rangle$$

$E'_1 = E'_2$, énergie d'une molécule isolée dans l'état excité.

Le troisième terme représente l'interaction de Van der Waals, soit D' (toujours négative) entre une molécule (1) excitée et la

molécule (2) dans l'état fondamental. La différence d'énergie entre les deux niveaux excitoniques est égale au double de l'énergie d'interaction ε due à l'échange d'excitation entre les molécules 1 et 2.

$$\varepsilon = \langle \psi'_1 \, \psi_2 \left| V_{12} \right| \psi_1 \, \psi'_2 \rangle$$

et les variations d'énergie ΔE quand on passe de la molécule isolée (1) ou (2), dans l'état fondamental aux deux états excités du dimère est donnée par :

$$\Delta E = E'_1 - E_1 + D' - D \pm \varepsilon$$

Comme dans la théorie de Förster relative aux transferts par résonance ε est liée aux moments de transitions $\overrightarrow{M_1}$ et $\overrightarrow{M_2}$ de module M des molécules isolées et à leur distance r. Si les deux moments sont coplanaires et font l'angle θ avec la droite joignant les centres

$$\varepsilon = \frac{2M^2}{r^3} (1 - 3\cos^2\theta)$$

Les moments de transition $\overrightarrow{M \pm}$ correspondant au dimère s'obtiennent par addition ou soustraction vectorielle des moments de transition des molécules individuelles :

$$\overrightarrow{M \pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\overrightarrow{M_1} \pm \overrightarrow{M_2})$$

Les intensités des transitions correspondantes dépendent donc essentiellement de l'orientation des molécules associées.

Supposons les moments de transition parallèles. Dans les deux cas limites, $\theta = \pi/2$ ou $\theta = 0$, c'est-à-dire lorsque ces moments sont perpendiculaires (cas a) ou parallèles (cas b) à la ligne qui joint leurs centres de gravité, d'une part la valeur de ε change de signe, d'autre part une seule transition est permise, celle qui aboutit à l'état énergétique le plus élevé (cas a) ou celle qui aboutit à l'état énergétique le plus bas (cas b) (Figure 1, 2). Remarquons que la fluorescence ayant toujours pour origine le niveau de plus basse énergie, les dimères du type a ne fluoresceraient pas.

Dans le cas des moments de transitions obliques (cas c) on trouve que quel que soit l'angle θ, les moments $\overrightarrow{M+}$ et $\overrightarrow{M-}$ ne sont pas nuls et que les transitions correspondantes sont polarisées à angle droit.

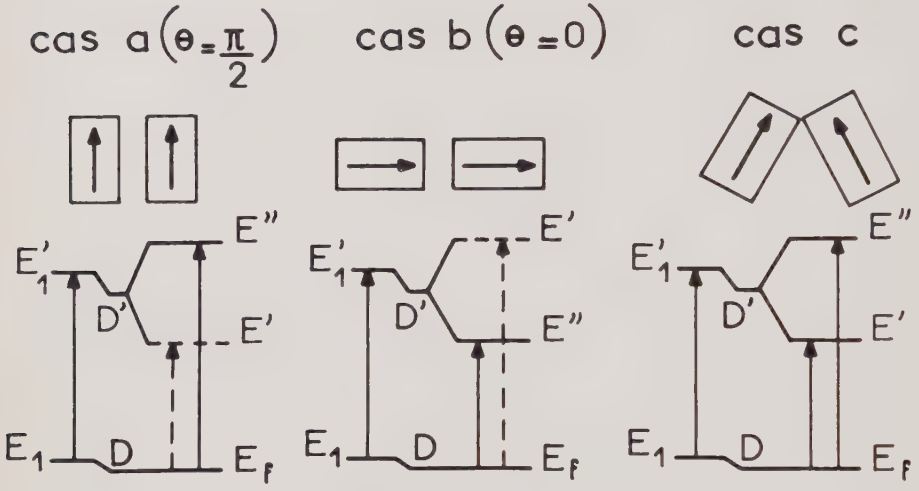


Figure I,2

2/ - Chaînes linéaires

La dégénérescence propre à un dimère est un cas particulier de celle qui se présente pour une chaîne linéaire de N molécules identiques.

Pour l'ensemble de ces N molécules, les fonctions d'ondes des états excités, dans lesquels une seule molécule est excitée et toutes les autres sont dans l'état fondamental peuvent s'écrire :

$$\begin{array}{l|l} A^* A A A \ldots\ldots A & \Phi_1 = \varphi^*_1 \varphi_2 \varphi_3 \ldots \varphi_N \\ A A^* A A \ldots\ldots A & \Phi_2 = \varphi_1 \varphi^*_2 \varphi_3 \ldots \varphi_N \\ \ldots\ldots\ldots\ldots & \ldots\ldots\ldots\ldots \\ A A A A \ldots\ldots A^* & \Phi_N = \varphi_1 \varphi_2 \varphi_3 \ldots \varphi^*_N \end{array}$$

où φ est la fonction dans l'état normal et φ^* celle d'une molécule dans l'état excité. S'il n'y a pas d'interaction entre les molécu-

les, les fonctions d'ondes Φ correspondent à N états dégénérés de même énergie que celui de la molécule isolée. Si l'on tient compte des interactions, les N états stationnaires du système sont décrits par des combinaisons linéaires des Φ qui diffèrent les unes des autres par les valeurs des coefficients c.

$$\left|\begin{array}{l} \Psi_1 = C_{11}\Phi_1 + C_{12}\Phi_2 + \ldots\ldots + C_{1N}\Phi_N \\ \Psi_2 = C_{21}\Phi_1 + C_{22}\Phi_2 + \ldots\ldots + C_{2N}\Phi_N \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \Psi_N = C_{N1}\Phi_1 + C_{N2}\Phi_2 + \ldots\ldots + C_{NN}\Phi_N \end{array}\right.$$

Pour chacun des états, l'excitation se trouve répartie sur l'ensemble des molécules.

Ce multiplet d'excitation correspond à une bande de N niveaux d'énergies légèrement différentes.

En ne tenant compte que de l'interaction entre molécules voisines, l'étude des états excités des chaînes a permis d'interpréter les spectres d'absorption de certains polymères linéaires en partant des états excités du motif [1,17].

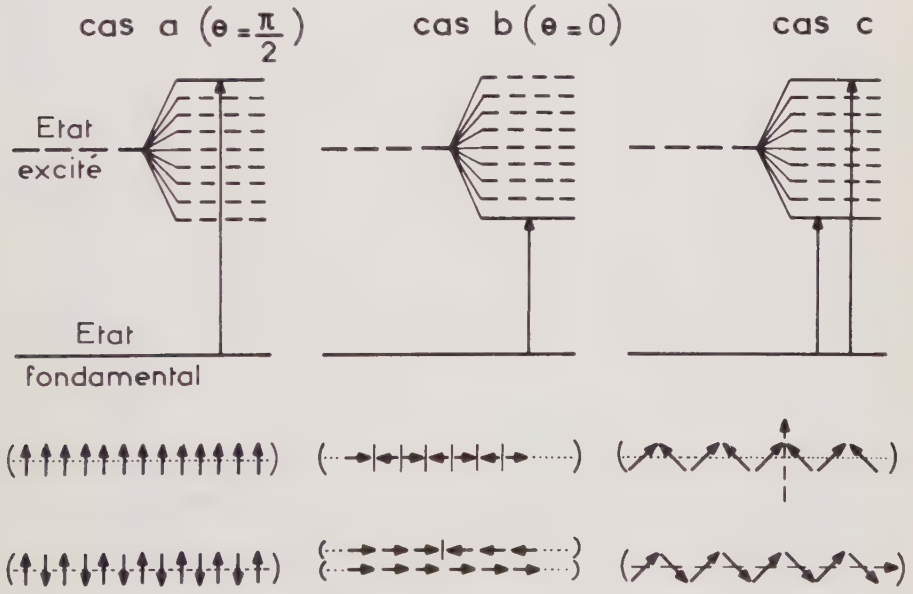


Figure 1,3

Dans chacun des cas particuliers où, par rapport à la ligne qui joint les centres de gravité, les moments de transition moléculaires sont perpendiculaires (cas a) (Fig. I,3) parallèles ou inclinés (cas c), Kasha a représenté pour chaque état excité du polymère les diagrammes des moments de transition des motifs (le nombre de "noeuds" variant de 0 à N-1). Le moment résultant est nul, donc la transition interdite, pour le niveau le plus bas, dans le cas (a) et pour le niveau le plus élevé (cas b).

3/ - Cristaux moléculaires

Ces résultats se généralisent facilement, du point de vue qualitatif au cas des cristaux moléculaires. Si toutes les molécules sont équivalentes par symétrie, c'est-à-dire lorsqu'il n'y a qu'une molécule par maille du cristal, parmi les combinaisons linéaires des fonctions d'ondes localisant l'exciton, une seule donne naissance à une transition permise depuis l'état fondamental du cristal (cas a ou b des chaînes linéaires). Si par contre, il y a deux molécules par maille (cas c) il y a deux transitions permises. Le dédoublement correspondant est le dédoublement de Davydov. (Dans le cas de n molécules par maille, il y a une décomposition en n transitions électroniques permises).

Les énergies des transitions permises peuvent être déterminées à partir des états énergétiques des molécules isolées en considérant comme des perturbations les influences des interactions suivantes :

a) une interaction coulombienne entre une molécule excitée et l'ensemble des molécules dans l'état fondamental.

b) une interaction due à l'échange d'excitation entre deux molécules; elle apparaît dès que l'excitation a la possibilité de se déplacer d'une molécule à l'autre dans le cristal.

Si l'on suppose que le réseau cristallin est rigide et qu'il n'y a pas d'échange d'électrons entre les molécules, on trouve pour les énergies des deux transitions permises d'un cristal ayant deux molécules par maille :

$$\Delta W = \Delta w + D + \sum_p I_{(Ip)} + \sum_m I_{(Im)}$$

où Δw est l'énergie de la molécule isolée dans un état excité bien

défini; l'énergie D et les intégrales I se rapportant à ce même état excité.

Le terme D, toujours négatif, provient de la différence d'interaction coulombienne entre deux molécules p et q, suivant que l'une est excitée et l'autre dans l'état fondamental.

$$D = \sum \langle \psi'_p \, \psi_q \, | V | \, \psi'_p \, \psi_q \rangle - \langle \psi_p \, \psi_q \, | V | \, \psi_p \, \psi_q \rangle$$

la somme est étendue à toutes les valeurs de q exceptée q = p.

Les intégrales d'excitation sont de la forme :

$$I_{lk} = \langle \psi'_l \psi_k \, | V | \, \psi_l \, \psi'_k \rangle$$

l'indice p indique que la première somme s'étend à toutes les paires de molécules placées dans des sites translationnellement équivalents, l'indice m de la deuxième somme s'étend aux sites non équivalents : le dédoublement Davydov dépend seulement des interactions entre molécules non équivalentes.

Les interactions entre molécules équivalentes, comme le terme D, se traduit par une diminution d'ensemble des fréquences des bandes d'absorption quand on passe de la molécule isolée au cristal (Fig.I,4).

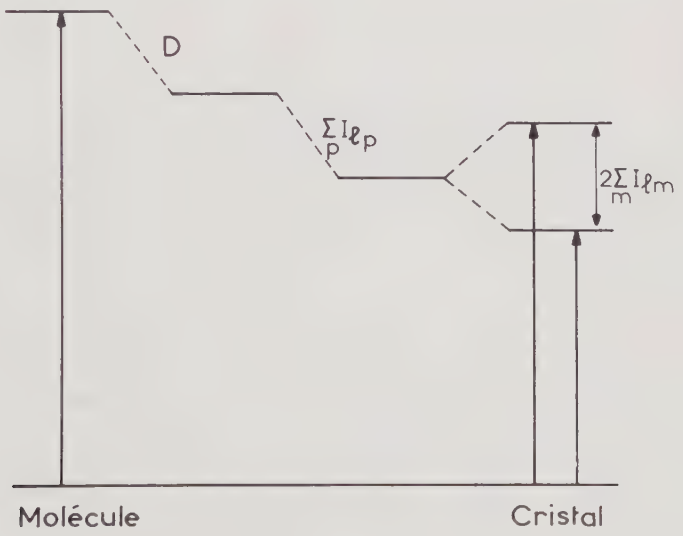


Figure I,4

Les vérifications de la théorie de Davydov ont porté sur l'étude des spectres d'absorption des monocristaux à 4°K : mesure du doublet (ou multiplet) de Davydov et état de polarisation des translations correspondantes [1,18] .

Dans le cas des transitions dipolaires permises, on peut limiter le potentiel d'interaction au terme dipôle-dipôle et dans certaines conditions le dédoublement de Davydov doit être proportionnel à la force des oscillations correspondant (que l'on connaît par l'étude de l'absorption en solution ou à l'état de vapeur). On trouve ainsi une bonne concordance entre les valeurs expérimentales (14 000 cm^{-1}) et théorique (16 000 cm^{-1}) pour le système 2500 Å de l'anthracène. Il en est de même pour le système en 2500 Å de la parabenzoquinone et en 3700 Å pour la para-nitroaniline où dans les deux cas le dédoublement atteint 1500 cm^{-1}.

Dans le cas de bandes faibles, interdites par symétrie, il faut inclure dans le potentiel d'interaction des termes multipoles (quadrupoles, octupoles) et faire intervenir les perturbations par des états énergétiques supérieurs. C'est ainsi que D.P. Craig [1,16] a pu expliquer les dédoublements de 382 cm^{-1} de la bande 3800 Å de l'anthracène (f = 0,014) et 186 cm^{-1} de la bande 3200 Å du naphtalène (f = 0,005). Mais ces succès sont dûs principalement au choix arbitraire du moment de l'octupole parmi un nombre élevé de valeurs possibles.

On peut dire que la théorie de Davydov explique de façon simple le nombre et les polarisations des transitions optiques dans les cristaux à partir des états excités des molécules, mais les coïncidences entre les largeurs mesurées et calculées des doublets Davydov sont loin de s'étendre à l'ensemble, cependant très limité, des résultats expérimentaux [1,18] .

Cet aspect spectroscopique de la théorie de l'exciton de Frenkel-Davydov n'intervenant que très indirectement dans l'interprétation de nos résultats, nous n'avons pas cru devoir développer plus longuement l'aspect quantitatif de cette théorie et sa critique.

4/ - Migration de l'énergie électronique à travers un cristal

Nous avons vu que l'état décrit par une molécule excitée A^*, alors que toutes les autres molécules de la chaîne sont dans l'état fondamental, n'est pas un état stationnaire pour l'ensemble du cristal : au cours du temps la probabilité de trouver cette excitation sur la molécule A diminue tandis que celle de la retrouver sur une molécule voisine augmente. L'excitation se propage dans le cristal comme une onde. C'est de cette façon que Frenkel avait introduit l'idée d'onde d'excitation dans les cristaux de gaz rares. Il montra ensuite que ce processus était l'analogue du mouvement d'une quasi-particule l'exciton à travers le cristal.

Revenons à la chaîne des N molécules. Nous voyons que dans chaque état stationnaire excité, l'excitation est répartie sous forme d'ondes d'excitation stationnaires (avec 0, 1, ...(N-1) noeuds) entre les différentes molécules. Par analogie avec un système de N oscillateurs classiques couplés, on peut regarder ces ondes stationnaires comme étant obtenues par la superposition d'ondes d'excitation progressives, ce qui correspond à la propagation de l'excitation le long de la chaîne.

Mais ceci n'est qu'une interprétation en mécanique classique. En mécanique quantique, l'énergie d'excitation reste tout entière attachée à une molécule. Dans l'image quantique, c'est la probabilité de trouver cette excitation sur une molécule donnée qui s'étend à toute la chaîne. Et c'est l'amplitude de cette probabilité qui se propage sous forme d'onde. La superposition de ces ondes se traduit par l'existence de "paquets d'ondes" d'amplitudes maxima qui permet de localiser l'exciton en un point de la chaîne. Mais le paquet d'ondes, dû à l'interférence de plusieurs ondes, se déplace avec une certaine vitesse de groupe. Ainsi l'excitation reste localisée un certain temps sur une molécule mais saute rapidement d'une molécule à la suivante, guidée dans cette exploration par les ondes de probabilité.

Le principe d'incertitude montre que le temps moyen durant lequel une molécule de cristal peut être considérée comme excitée est de l'ordre de $\tau = \frac{h}{\Delta E}$ où ΔE est l'énergie d'interaction entre les molécules et h la constante de Plank. Or, pour ces cristaux

ayant deux molécules par maille, on peut confondre ΔE avec la différence d'énergie des deux états excités du cristal. On en tire immédiatement que l'inverse de τ (ou le nombre de sauts par seconde) est égal à la différence des fréquences des composantes Davydov.

Si nous prenons le cas des bandes intenses avec des énergies de couplage des molécules variant de 500 à 10 000 cm^{-1}, la durée d'excitation τ est comprise entre 10^{-13} et 10^{-14} s. Ce temps est beaucoup plus court que la durée de vie de l'état excité de la molécule isolée, soit 10^{-8} s. Il en résulte que l'excitation peut toucher plusieurs centaines de milliers de molécules avant de disparaître.

Pendant que l'excitation reste localisée sur une molécule, le changement des forces d'interaction entre la molécule excitée et les molécules voisines provoque un déplacement de cette molécule, c'est-à-dire une déformation locale du réseau, d'où un mouvement périodique de vibration de ce réseau, avec une période de 10^{-11} s. Si la durée τ de l'excitation de la molécule est plus longue que la période des vibrations intermoléculaires (donc à fortiori beaucoup plus longue que celle des vibrations intramoléculaires) alors le mouvement de l'excitation s'accompagne du déplacement d'une déformation locale du réseau. De tels excitons ont été appelés par Davydov "excitons localisés" par opposition aux " excitons libres " qui plus rapides (parce que dûs à des interactions moléculaires beaucoup plus fortes) ont quitté la molécule excitée avant que la déformation locale du cristal ait pris naissance.

L'exciton libre ne met en jeu que des changements d'énergie électronique entre molécules pratiquement immobiles et indéformables, son spectre d'absorption doit se réduire aux composantes Davydov, en nombre égal à celui des molécules non équivalentes de la maille élémentaire. Par contre, dans le cas de l'exciton localisé, l'énergie se répartit entre les différents niveaux vibrationnels et dans le spectre, chaque transition électronique pure de Davydov s'accompagne des transitions vibroniques de la molécule isolée.

Pour les excitons localisés, c'est-à-dire pratiquement pour tous les excitons singulets de plus basse énergie des cristaux de molécules aromatiques, l'hypothèse d'un déplacement par sauts d'une molécule excitée à une molécule voisine est une

approximation satisfaisante du mécanisme plus général de la propagation de l'ordre de 100 cm^{-1}, la fréquence des sauts atteint 3.10^{12} et il s'en produit 3×10^4 au cours de la durée de vie moyenne 10^{-8} s. d'un état singulet excité.

5/ - Excitons triplets

C'est par des études sur la phosphorescence (émission triplet-singulet) qu'on a d'abord mis en évidence la migration, dans les cristaux moléculaires, de l'énergie électronique des molécules excitées dans leur niveau triplet de plus faible énergie. C'est ainsi que l'efficacité des transferts de la benzophénone cristallisé (donneur) au naphtalène impureté (accepteur) ne peut s'expliquer que par la migration de l'énergie électronique du triplet à travers le réseau cristallin de la benzophénone [I,19] et [I,20].

Des études plus récentes de résonance de spin électronique sur des cristaux du biphényle dopés par du phénanthrène-d_{10} et du naphtalène-d_8 ont permis une étude cinétique du transfert de l'exciton triplet [I,21].

Lorsque furent publiés les travaux théoriques fondamentaux de Jortner et Coll. [I,22] relatifs à l'exciton triplet des cristaux aromatiques (naphtalène, anthracène, biphényle) aucune étude du spectre d'absorption singulet-triplet des cristaux refroidis à 4°K n'avait été publiée, et donc aucune valeur expérimentale du doublet Davydov correspondant n'était connue.

Comme la transition singulet-triplet ($T \longleftarrow S$) est interdite à cause du changement de multiplicité des termes électroniques, les bandes correspondantes sont de très faible intensité, il faut opérer sur des monocristaux de forte épaisseur de l'ordre du centimètre au lieu du micron pour les bandes $S^* \longleftarrow S$ (singulet-singulet), et de très grande pureté car les bandes permises ($S^* \longleftarrow S$) des traces d'impuretés paraissent avec une grande intensité sous ces fortes épaisseurs. L'introduction d'atomes lourds dans la molécule, en favorisant le découplage spin-orbite, augmente l'intensité des bandes $T \longleftarrow S$. Dans les spectres d'absorption $T \longleftarrow S$ des cristaux de paradichloro-bromo-iodi-benzène sous des épaisseurs respectives de 16, 1,5 et 0,3 mm, on n'observe pas le dédoublement Davydov [I,23].

Sur les spectres obtenus par P. Pesteil et L. Pesteil [I,24] avec un cristal de paradibromobenzène d'épaisseur 2 mm, la bande de fréquence la plus basse 27903 cm^{-1} ne paraît pas plus dédoublée que la bande correspondante pointée en 27910,6 cm^{-1} par Castro et Hochstrasser et attribuée à la transition (0,0).

Le seul résultat positif sur le dédoublement Davydov a été observé sur le spectre d'absorption T ⟵ S du naphtalène. En opérant sur un cristal de 4 cm d'épaisseur, D.M. Hanson et G. W. Robinson I,25 ont trouvé conformément à la théorie de l'exciton localisé, le dédoublement est inégalement réparti, 10, 6, 8, 6,6 cm^{-1} sur la bande 0-0 en 21203 - 21213 cm^{-1}, et sur les quatre composantes vibroniques. En y ajoutant quelques cm^{-1} supplémentaires des bandes vibroniques trop faibles pour être détectées, on approche la valeur théorique, 40 cm^{-1} de Jortner et Coll.

Le dédoublement Davydov, pour une maille avec deux molécules est lié à l'intensité, donc à la nature des interactions moléculaires. Dans le cas de l'exciton singulet on limite cette interaction au couplage dipôle-dipôle et on ne tient pas compte de l'effet des échanges d'électrons intermoléculaires. En l'absence de moments de transition dipolaires, ces termes d'énergie d'échange deviennent prépondérants dans le calcul de la largeur de la bande de l'exciton triplet . Nous avons vu (théorie de Dexter) qu'ils sont à l'origine des transferts triplet-triplet dans les solutions rigidifiées.

Dans les calculs relatifs à l'exciton singulet, on peut utiliser les valeurs expérimentales des moments de transition (ou des forces des bandes connues) pour la molécule isolée. Pour l'exciton triplet, par contre, on doit évaluer les intégrales d'échange à partir d'hypothèses sur le recouvrement partiel des nuages électroniques de deux molécules voisines. Les résultats numériques dépendent énormément des fonctions d'ondes moléculaires employées pour représenter la répartition des électrons loin du centre de la molécule, donc en définitive du procédé employé pour construire les fonctions d'ondes des atomes de carbone.

D'après Jortner et Coll [I,22] , en tenant compte pour le calcul de l'interaction du seul mécanisme d'échange, le dédoublement Davydov de l'exciton triplet s'élèverait à 36,8 cm^{-1} pour le naphtalène, 34,9 cm^{-1} pour l'anthracène et 3,0 pour le

biphényle. Nous avons déjà signalé que les mesures de Hanson et Robinson sur le naphtalène conduisait à une valeur voisine de 40 cm^{-1}.

Cependant, la diffusion de l'exciton triplet s'étant révélée aussi rapide, sinon plus, que celle des excitons singulets localisés on a cherché à ajouter à l'énergie d'échanges d'électrons d'autres causes d'élargissement de la bande exciton triplet. Choi et Coll. [1,26] ont montré que les états d'excitons dits de "transfert de charge", qu'on peut représenter par un électron et un trou sur deux molécules adjacentes, c'est-à-dire par une paire d'ions, doivent augmenter la largeur du doublet Davydov de $(31/\Delta E)\,cm^{-1}$, si ΔE représente en électron-volts la différence d'énergie entre l'état de transfert de charge et l'état triplet. Comme $\Delta E = 1,7$ eV pour le naphtalène et 1,5 eV pour l'anthracène, la contribution des paires d'ions accroît le dédoublement de la bande du triplet de 50%. [1,27].

Ainsi dans le cas de l'exciton triplet plus encore que dans le cas de l'exciton singulet localisé, il paraît difficile dans l'état actuel des travaux théoriques et des résultats des mesures d'absorption de faire la part des différents types d'interactions qui interviennent (dipôles, multipôles, états supérieurs excités pour l'exciton singulet, énergie d'échange, paires d'ions dans le cas de l'exciton triplet).

Annihilation de l'exciton triplet, fluorescence retardée

Mais quelle que soit la valeur de l'énergie d'interaction, même si elle est trop faible ($\simeq 1\ cm^{-1}$) pour que le dédoublement de Davydov soit mesurable, la migration reste possible et on peut observer en définitive des longueurs de diffusion plus importantes que dans le cas de l'exciton singulet. C'est qu'en effet, si la durée τ de l'exciton sur une molécule est dix fois plus longue pour un exciton triplet de dédoublement Davydov 20 cm^{-1} que pour un exciton singulet de dédoublement Davydov 200 cm^{-1} par contre, la durée de vie du triplet dans un cristal étant de l'ordre de 10^{-3} s. (au lieu de 10^{-8} s. pour le singulet), le nombre de sauts par durée de vie du triplet s'élève à 6.10^8 (au lieu de 6.10^3 pour le singulet) et la longueur de diffusion croît depuis le dixième de micron jusqu'à quelques microns quand on passe du singulet au triplet (elle varie comme la racine carrée du nombre de sauts).

Enfin la longue durée de vie de l'exciton triplet, en augmentant le nombre de couples de molécules voisines simultanément excitées, favorise l'annihilation de leur énergie électronique : il apparaît sur l'une des molécules un exciton singulet tandis que l'autre se retrouve dans l'état fondamental.

Cette annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet a d'abord été découverte dans les solutions de carbures aromatiques rigidifiées [1, 28] ou fluides [1, 29]. Au cours de ce transfert :

$$T_{\uparrow\uparrow} + T_{\downarrow\downarrow} \longrightarrow S^{*}_{\uparrow\downarrow} + S_{\uparrow\downarrow}$$

le spin est conservé si les deux triplets ont des spins opposés. Avec la plupart des carbures étudiés, l'énergie de l'état S^* était inférieure au double de l'énergie de l'état T.

Le retour à l'état fondamental de la molécule excitée S^* est à l'origine d'un rayonnement de même composition spectrale que la fluorescence directe mais de durée infiniment plus longue puisqu'elle vaut la moitié de la durée de vie de la molécule dans l'état triplet (de 10^{-3} s. à quelques secondes pour les solutions rigidifiées à 77°K), d'où le nom de fluorescence retardée. On a établi le caractère bimoléculaire de cette émission en vérifiant que son intensité augmente comme le carré de l'excitation et comme le carré de la concentration.

Dans les phases condensées, l'environnement augmente la désactivation sans émission, par conversion interne. Pour les carbures aromatiques, cette désactivation se produit à partir de l'état T et non de l'état S^*. La deutération du naphtalène, qui multiplie par 10, la durée de vie du triplet en solution, augmente uniquement le rendement de la phosphorescence qui passe de 0,05 à 1. Dans le cristal, la durée de vie de l'exciton triplet déduite de celle de la fluorescence retardée tombe à $0,3 \times 10^{-3}$ s. et le rendement devient inférieur à 10^{-5}. C'est pourquoi avec les cristaux de naphtalène, comme avec la plupart des acènes, on n'observe pas d'émission de l'exciton triplet mais seulement les effets de sa migration (fluorescence retardée, transferts T → T). Avec la benzophénone de la solution au cristal la durée de vie décroît seulement de 5×10^{-3} s à $1,8 \times 10^{-4}$ s. et le rendement de la phosphorescence de 1 à 3×10^{-2} s. l'exciton triplet du cristal paraîtra donc en émission.

Enfin dans le cas des cristaux dopés ou impurs, l'émission de la fluorescence retardée du solvant n'accompagne pas nécessairement l'annihilation de l'exciton triplet, car l'exciton singulet ainsi formé peut être piégé par des impuretés et exciter leur fluorescence, évidemment retardée.

6/ - Exciton de Frenkel et exciton de Wannier

Les cristaux de composés aromatiques sont uniques dans le sens que le recouvrement électronique entre molécules voisines est très petit à la fois dans l'état fondamental et dans les états excités de plus basse énergie, qui sont liés à des transitions des électrons π du squelette. C'est pourquoi les excitons les plus probables de ces cristaux sont caractérisés par le fait que l'électron et le trou sont sur une même molécule (excitons moléculaires). Mais la possibilité "d'excitons séparés" ou états de "transfert de charge" dans lesquels l'électron et le trou sont sur des molécules différentes et qui ont des énergies voisines des états excités de la molécule a été envisagée dans la théorie de l'exciton triplet (Théorie de Davydov, modifiée par Choi et Jortner [1, 27]).

Le fait de mélanger aux excitons moléculaires des excitons séparés revient à modifier la distribution des charges des molécules et également à délocaliser ces charges dans le cristal.

On se rapproche de la conception de l'exciton de Wannier qui représente d'une toute autre manière les états excités d'un cristal dont les constituants sont très fortement liés; où il faut attribuer aux électrons des orbitales complètement délocalisées sur tout le cristal et où les niveaux d'énergie forment des bandes.

Dans le cas d'un isolant dans l'état fondamental, nous avons une bande de valence occupée et une bande de conduction vide, séparées par une bande interdite. On peut promouvoir un électron d'un niveau occupé vers un niveau vide et dans cette approximation l'état excité correspond à un électron et à un trou qui interagissent. La paire électron-trou est appelée exciton du type Wannier. Les niveaux énergétiques se classent en une série hydrogénoïde, immédiatement au dessous de la bande de conduction. De tels

niveaux ont été observés avec les cristaux ioniques [1,30] .

Pesteil et ses collaborateurs ont postulé, pour de nombreux cristaux moléculaires, l'existence de transitions vers des états excitoniques séparés, et montré aussi bien pour l'exciton singulet que pour l'exciton triplet [1,31] que la plupart des bandes de basses fréquences des spectres d'absorption pouvaient se classer en série hydrogénoïdes ($\nu = A - B/n^2$ avec n = 3, 4....).

Pour l'interprétation de nos résultats, le type d'exciton Wannier ou Frenkel, et la structure des spectres d'absorption obtenus à 4°K importent moins que la migration de l'énergie d'activation qui est une propriété commune à tous les excitons.

L'absence, non expliquée, des niveaux correspondant à n = 1, 2 et parfois 3 dont les énergies sont capitales pour la vérification de la loi $\nu = A - \frac{B}{n^2}$, la variation très irrégulière des intensités des bandes d'une même série constituent à notre avis une trop grave objection à la théorie de Pesteil et Danoy [1,32] pour que nous ayons retenu le rôle des pièges pour l'exciton, attribués par ces auteurs aux niveaux absents.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'essentiel de nos mesures consiste :

1/ - à identifier, à partir de leurs spectres, les différentes luminescences directes ou retardées (phosphorescence, fluorescences retardées, excitons piégés) d'un cristal dopé ou impur,

2/ - à comparer les intensités de ces émissions lorsqu'on fait varier la concentration du soluté et la température,

3/ - à mesurer dans ces conditions les durées de vie supérieures à 10^{-4}s. des émissions retardées.

Comme la plupart des émissions retardées sont de très faible intensité, leur analyse spectrale n'a été rendue possible que grâce à l'emploi de phosphoroscopes comportant une puissante excitation et de spectrographes extra-lumineux. Ces conditions se trouvaient réunies pour la première fois au laboratoire dans le montage mis au point par MM. Lochet et Lacueille dont la description détaillée se trouve dans la thèse de troisième cycle de Lacueille [II, 1]. C'est pourquoi, nous en rappelons seulement le principe avant d'insister plus spécialement sur les perfectionnements techniques que nous y avons apportés.

A - PHOSPHOROSCOPE SYNCHRONE

La figure II,1 est une coupe horizontale du phosphoroscope. Un condenseur C donne en O une image intermédiaire de

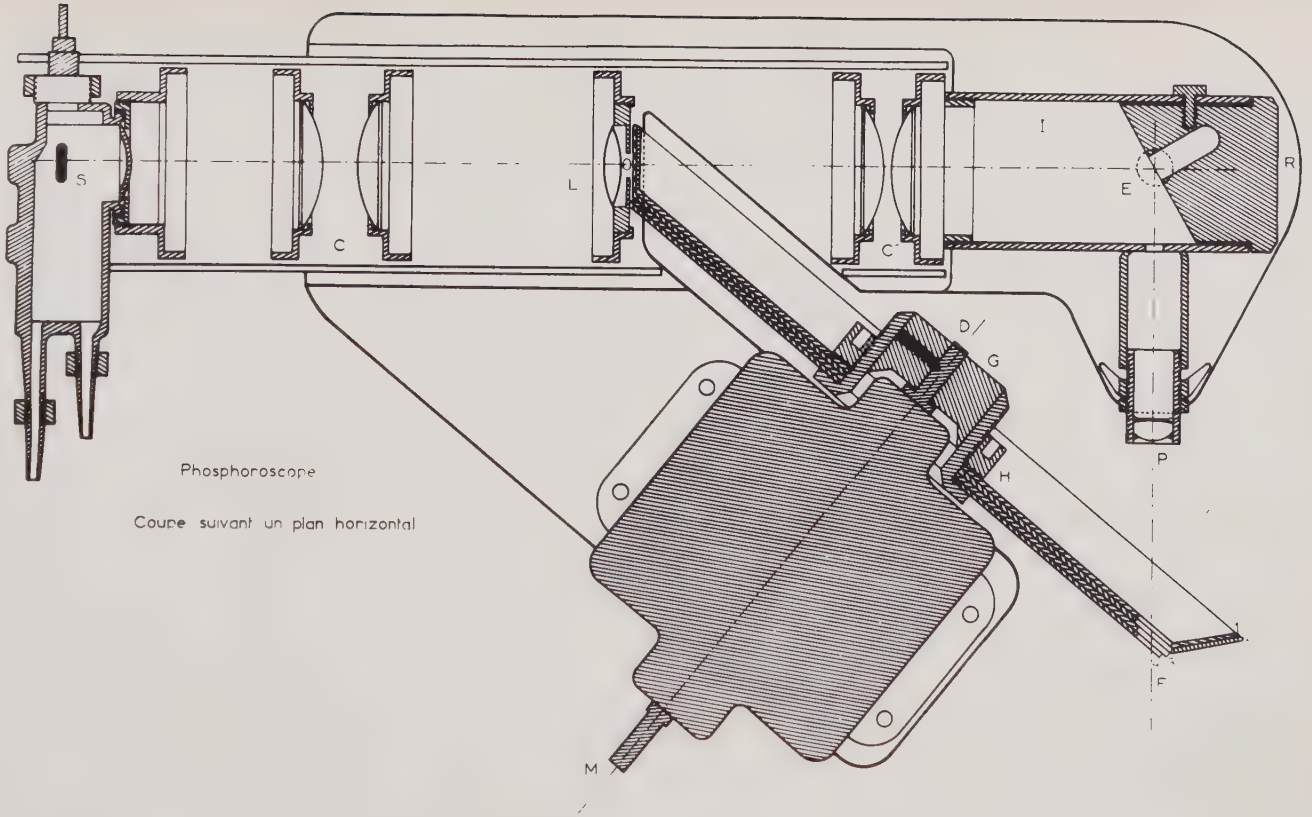

S
C
L
C'
I
E
R
D
G
H
P
F
M
Phosphoroscope
Coupe suivant un plan horizontal

Figure II, 1

la source S (lampe à vapeur de mercure S.P. 500). Avec un second condenseur C' on en forme une image définitive sur l'échantillon. Grâce à la lentille P on obtient, sur l'obturateur une image nette de l'échantillon éclairé. Cette image est reprise par un condenseur non représenté sur la figure uniquement éclairé par les luminescences retardées et qui donne de la partie éclairée de l'échantillon une image nette sur la fente du spectrographe.

L'obturateur est constitué par un empilement de quatre disques centrés sur un moyeu G et fixés par une bague-écrou H. Une première paire est formée de deux disques en forme d'assiette (1,2). Le rebord et le fond de l'assiette sont percés de 4 ouvertures équidistantes. Les premières modulent le flux incident, les secondes sont limitées par des ouvertures, au nombre de 4 également, percées dans deux disques plans de même diamètre que le fond de l'assiette. En agissant sur le calage des différents disques, on peut faire varier les durées relatives des excitations et des observations et faire varier le retard entre la fin de l'excitation et le début de l'observation.

La lampe S.P.500 est fortement modulée à la fréquence de 100 éclairs par seconde. Le moteur synchrone M tourne à 1500 tours par minute, et l'assiette comprenant 4 secteurs, on utilise donc tous les éclairs.

Afin d'opérer à des températures comprises entre 77°K (azote liquide) et la température ordinaire, nous avons remplacé le porte-échantillon primitif R, par un ensemble cryostat porte-échantillon adopté pour la plupart des montages de luminescence du Laboratoire et dont la description se trouve au paragraphe F.

B - SPECTROGRAPHE A OPTIQUE DE VERRE

La partie originale est son objectif catadioptique ouvert à f/0,65 avec une distance focale de 35 mm.

Les rayons parallèles issus du collimateur dispersés par un prisme de flint d'angle au sommet 60°, sont reçus sur la face plane

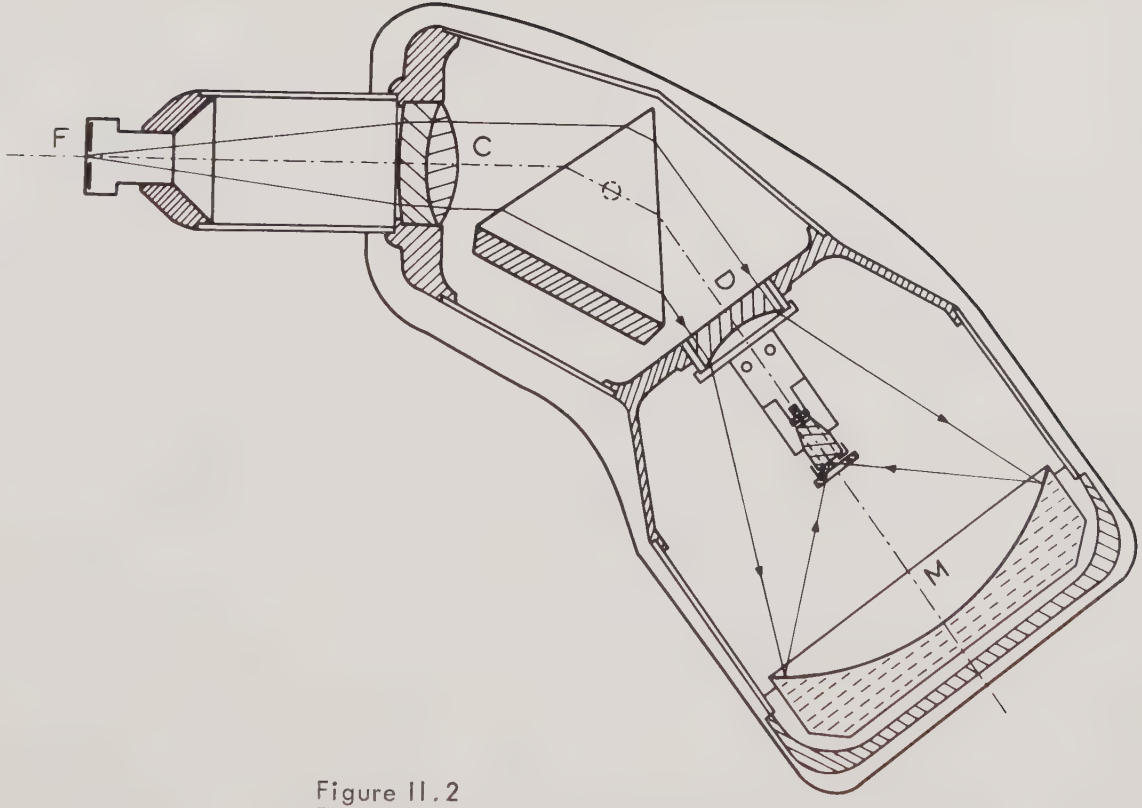


Figure II.2

d'une lentille plan-concave (Fig.II,2). Après traversée de la lentille les faisceaux devenus divergents sont recueillis par un miroir sphérique concave et viennent converger en un point de la surface "focale" du système, située entre la lentille et le miroir. On choisit le rapport des rayons de courbure du dioptre concave et du miroir de façon à corriger les aberrations de sphéricité du miroir par les aberrations de signe contraire du dioptre sphérique de la lentille plan-concave. Comme les centres de courbure du miroir et du dioptre coïncident, la correction reste acquise quelle que soit l'inclinaison du faisceau issu du prisme. La surface focale, qui est sphérique, a le même centre de courbure que le miroir et le dioptre. Avec un prisme d'angle 60°, pour l'ensemble des radiations comprises entre 360 et 650 mμ, on obtient une excellente mise au point sur un plan dont la normale est inclinée de 8° environ par rapport à l'axe de l'objectif. Le spectre s'étend sur 4 mm et la hauteur des raies réduite au dixième de la hauteur éclairée de la fente, peut atteindre 1 mm.

Dans le premier spectrographe à objectif catadioptique réalisé au Laboratoire [1, 2], on avait utilisé un miroir de série, en verre moulé, utilisé pour la projection d'arcs au charbon, dont la face avait été aluminée (diamètre : 200 mm; rayon de courbure : 165 mm). Ces miroirs de faible épaisseur (3,5 mm) sont percés à leur sommet d'une ouverture circulaire de 3 cm de diamètre. Par cette ouverture, on peut introduire un porte-plaque de faibles dimensions, sans intercepter d'autres rayons lumineux que ceux inutiles qui seraient tombés sur l'ouverture cicurlaire. Au moyen d'un aimant on appliquait la couche sensible d'une plaque photographique de 1 cm de côté sur une couronne de fer dont le plan coïncidait avec la surface focale. En faisant subir à la plaque sensible trois rotations de 90°, on pouvait prendre quatre clichés sur une même plaque.

Un premier perfectionnement a consisté à remplacer le miroir de série du prototype par un miroir taillé dans un plateau épais et contrôlé optiquement; mais de ce fait, le problème de la construction d'un châssis photographique et de son support de faibles encombrements ainsi que de leur fixation rigide sur le bâti se posait d'une façon toute différente que dans le cas du prototype avec son miroir percé.

Comme la mise en place du châssis et la fixation du miroir entrainaient quelques modifications des pièces mécaniques, bâti et capot, nous avons en définitive construit un nouveau spectro-

graphe, ou cependant toutes les caractéristiques des pièces d'optique du prototype ont été conservées : distance focale du collimateur achromatique, angle, indice et dispersion du prisme, diamètre et distance focale du miroir. Dans ces conditions, on retrouve la planéité du champ et la dispersion du prototype, mais en plus la qualité optique du miroir se traduit par une amélioration considérable des images, ce qui entraine un gain de luminosité et du pouvoir de résolution.

La partie mécanique a été réalisée par la SECASI ; les pièces optiques ont été fournies par la firme SOPTEL. L'absence d'ouverture au sommet du miroir a nécessité une nouvelle étude du châssis photographique. Les réglages optiques (coïncidence des centres de courbure, réglages du prisme et du collimateur, tirage et inclinaison du châssis) ont été faits en usine par M. Lochet. Nous avons repris et affiné la plupart de ces réglages lorsqu'à la suite des essais au Laboratoire nous avons été amenés à modifier le mode de fixation du châssis.

Châssis photographique [II, 3]

Dans le cas de notre objectif catadiotique, le châssis et son support se trouvant en effet sur le trajet des rayons incidents (figure II, 3), il fallait réduire autant que possible le profil de ces deux pièces, si l'on voulait limiter à moins de 10% par exemple la fraction du flux intercepté.

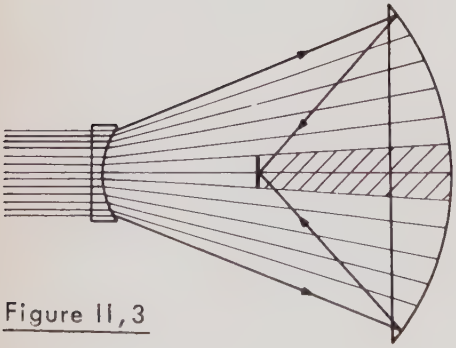


Figure II, 3

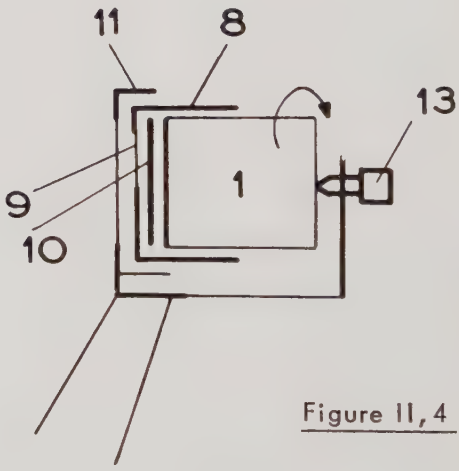


Figure II, 4

D'autre part, pour obtenir le meilleur réglage, compte tenu de l'énorme ouverture des faisceaux, il faut obtenir pour le positionnement de la surface sensible une fidélité meilleure que 10 microns.

Sur le schéma de principe de la figure II,4, on voit que la vis (13) agissant sur la pièce intermédiaire (1) pousse la surface sensible circulaire (10) contre le couvercle (8) du châssis. Du même coup, on applique le couvercle sur le porte-châssis (11) et on rattrape le jeu des empilages (11) (8) et (10).

La face de la pièce intermédiaire (1) en contact avec le dos de la pellicule (10) est recouverte de caoutchouc para à surface gaufrée, tandis que la face sensible de la pellicule vient s'appuyer sur les nervures circulaires chromées de la face interne du couvercle (8). Dans ces conditions, la rotation du cylindre (1) entraine parfaitement celle de la pellicule et rien ne frotte sur la partie de la couche sensible où vont se former les spectres.

La fenêtre (9) (3 mm x 5 mm) est évidemment excentrée par rapport à l'axe de rotation de la pellicule.

Les figures II,5 et II,6 représentent avec plus de détails le châssis et son support. Le cylindre (1) qui est recouvert

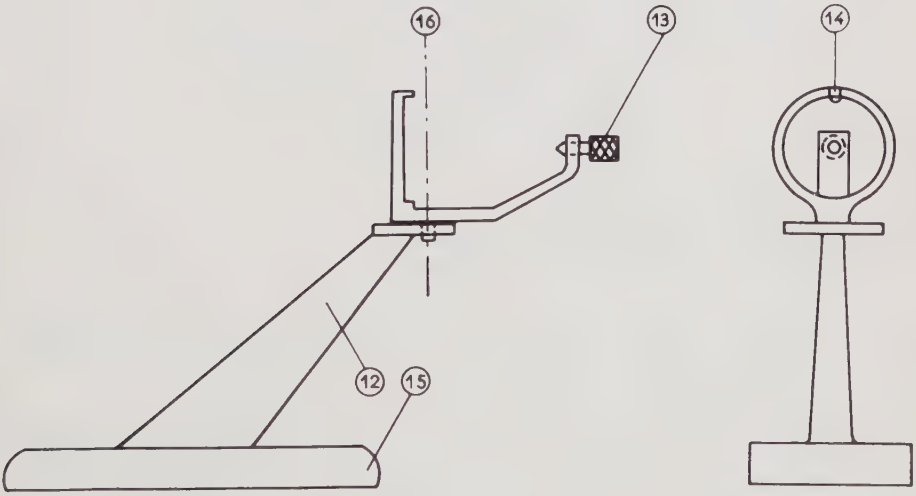
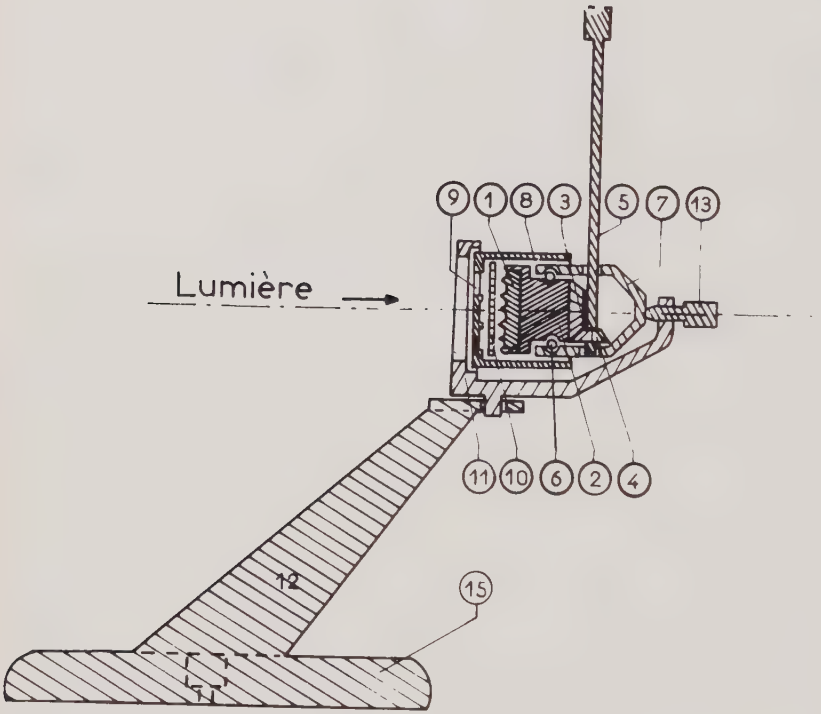


Figure II,5

à l'avant de caoutchouc gaufré, est solidaire par sa face arrière d'un pignon denté (3) engrenant sur le pignon (4) qui peut être mis en mouvement par l'axe de commande (5) du changement de vues. L'extrémité de cet axe émerge du capot du spectrographe : on peut ainsi faire défiler sous la fenêtre (9) différentes parties du film dans un laboratoire non entièrement obscurci. Un doigt-cliquet non représenté permet de repérer les rotations et de répartir régulièrement les huit clichés sur la surface sensible.



Chassis et son support - Coupe simplifiée

Figure II,6

Au moyen d'un emporte-pièces, on découpe des disques de 18 mm de diamètre dans un film photographique.

La figure II,7 représente un cliché agrandi 5 fois, on y distingue les huit spectres de la fluorescence retardée de l'anthracène dissous à 10^{-6} dans le naphtalène. Chaque spectre est encadré par deux spectres du mercure. Les durées des poses s'échelonnent de 1 à 60 secondes.

Figure II,7

C - SPECTROGRAPHE A OPTIQUE DE QUARTZ

Pour utiliser l'objectif catadioptique dans l'ultra violet, il suffisait de remplacer la lentille plan-concave en verre par une lentille de silice fondue de même rayon de courbure et de conserver le même miroir; le remplacement des autres pièces optiques en verre par du quartz ne posait aucun nouveau problème [II,4].

L'indice du quartz pour la raie 3100 Å étant sensiblement le même que celui du flint 4358 Å, il en résulte :

1) - que la correction des aberrations est la même au voisinage de 3100 Å avec la lentille en quartz qu'au voisinage de 4358 Å avec la lentille en verre,

2) - que la déviation est la même pour ces deux radiations quand on passe du verre au quartz et qu'il est possible d'utiliser pour notre nouveau spectrographe le bâti en aluminium fondu du prototype.

Le prisme en quartz cristallisé est formé de deux demi-prismes de quartz droit et gauche d'angle au sommet 30°. La lentille collimateur est un achromat silice fondue-fluorine.

Mise au point

Les réglages les plus délicats sont d'une part la coïncidence des centres de courbure du miroir et de la face concave de la lentille et d'autre part, en ce qui concerne le châssis, son positionnement le long de l'axe et son orientation.

Pour effectuer la coïncidence des centres, nous avons matérialisé le centre de courbure de chacune des faces concaves (lentille et miroir) en fixant sur le bord des calottes sphériques une tige très légère et très rigide terminée par une aiguille. La pointe de l'aiguille fortement éclaircie matérialise le centre de courbure lorsqu'en déplaçant la tige-support, on l'a amenée en coïncidence avec son image aérienne. Il reste ensuite, en déplaçant les supports de la lentille et du miroir à amener très exactement les deux pointes au contact.

Etant donnée l'ouverture du faisceau qui converge sur la couche sensible, le réglage du tirage et de l'inclinaison du châssis s'est avéré délicat. Pour guider et repérer les déplacements de la semelle du porte-châssis, nous avons dû au préalable fixer des glissières sur le bâti. Les déplacements successifs de l'ordre de 10μ sont obtenus et repérés par l'emploi d'une vis micrométrique.

Comme nous avons adopté des porte-châssis rigoureusement identiques sur les deux spectrographes (verre et quartz) nous pouvons donc utiliser avec chacun d'eux le même châssis que nous avons précédemment décrit.

D - EFFICACITE D'UN PHOSPHOROSCOPE

Dans nos expériences, il s'agit d'émission de faible intensité, et dont la durée de vie relativement courte peut varier de 10^{-4} à 10^{-2} s.

Pour augmenter l'intensité de l'émission, il faut augmenter la puissance de l'excitation en utilisant des sources lumineuses de grande brillance, riches en radiations ultra-violettes; c'est-à-dire pratiquement des lampes à vapeur de mercure à haute pression, SP 500 par exemple. Mais l'émission de ces lampes est fortement modulée au double de la fréquence du secteur. En entrainant un disque à quatre ouvertures par un moteur synchrone tournant à 1500 t/mn convenablement calé, on pourrait envoyer théoriquement sur l'échantillon tout le flux émis par la lampe. C'est ce qui a été réalisé dans le phosphoroscope que nous avons déjà décrit.

Rendement

On peut essayer d'évaluer le rendement du phosphoroscope en fonction de la durée de vie de l'émission, en admettant que le début de l'observation suive immédiatement la fin de l'excitation (ce qui ne pourrait être obtenu qu'à partir de fentes d'entrée et de sortie infiniment fines) et que les durées de l'observation et de l'excitation soient égales à T/2; T étant la période des éclairs (Fig.II,8).

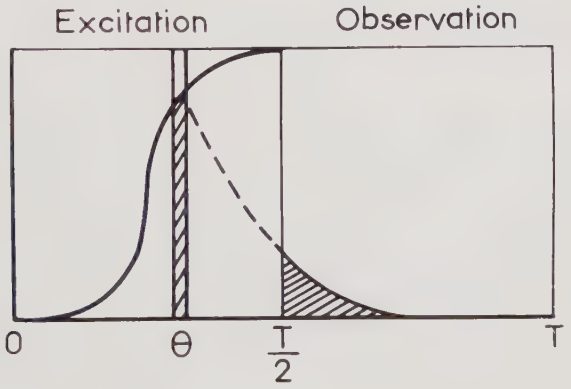


Figure II,8

Dans cette hypothèse Dupuy [11,5] a trouvé une courbe théorique qui donne le rendement en fonction de la durée de vie, que nous avons rapporté dans la Fig. II,9.

Dans le cas de l'excitation à 100 éclairs par seconde, on voit que le rendement maximum est obtenu pour $\tau = 5 \times 10^{-3}$ s., et qu'il est réduit au tiers de la valeur optimum pour des émissions de durée de vie inférieure à 5×10^{-4} s. Dans la réalité, à cause de la largeur finie des fentes, ce rendement est encore réduit par l'existence d'un temps mort, voisin de 2×10^{-4} s., entre la fin de l'excitation et le début de l'observation; et cette réduction devient importante quand la durée du temps mort devient du même ordre de grandeur que la durée de vie.

Dans le cas de faible durée de vie, on voit que si dans le but d'utiliser tous les éclairs, on opère à la vitesse minimum du synchronisme, l'efficacité de l'excitation se réduit à celle d'une étroite bande de l'éclair, découpée au voisinage du maximum, la

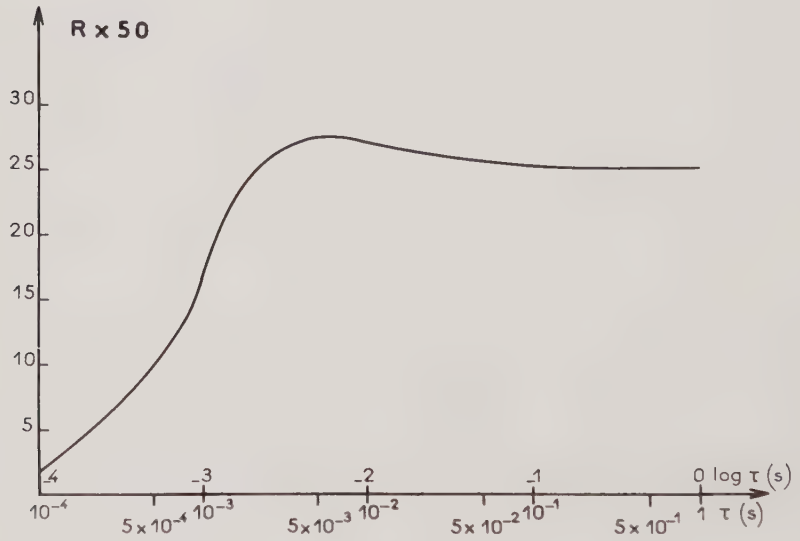


Figure II,9

largeur de cette bande diminue avec la durée de vie. Pour utiliser une fraction plus importante de l'éclair excitateur, c'est-à-dire plusieurs bandes étroites, il faut accélérer le mouvement du disque afin qu'on puisse découper et utiliser pour l'excitation plusieurs éclairs élémentaires dans un éclair de la lampe. L'efficacité de chacun des éclairs augmente avec la vitesse de rotation du disque puisqu'on diminue la durée du temps mort (*).

En résumé, ces phosphoroscopes synchrones qui utilisent des sources modulées se sont révélés particulièrement efficaces pour étudier les émissions retardées de faible intensité dont les durées de vie sont supérieures à 10^{-4} s., mais on ne peut s'en servir pour effectuer des mesures de durée de vie qui sont basées sur la variation du flux luminescent avec la vitesse de rotation du moteur.

Mesure de durée de vie

L'excitation par éclairs brefs et la détection photoélectrique en liaison avec un oscillographe constituent un procédé très rapide de mesure du taux de déclin de la phosphorescence β (émission $T \rightarrow S$) dans le cas des solutions rigidifiées à basse température. La durée de vie étant supérieure à 10^{-3} s., on peut utiliser les éclairs de stroboscopes de type commercial dont la largeur à mi-hauteur ne dépasse pas 2 μs. A l'aide de filtres optiques et de monochromateurs, on élimine dans le faisceau luminescent et la fluorescence ($S^* \rightarrow S$), et on n'est pas gêné par les queues de ces deux émissions qui peuvent ne pas être négligeables quelques millièmes de seconde après le maximum de l'excitation [11, 6].

Une difficulté se présente, et le monochromateur devient inopérant, si l'on veut étudier une émission retardée de même composition spectrale que la fluorescence directe, mais d'intensité beaucoup plus faible que celle-ci (phosphorescence α des colorants, fluorescence retardée due à l'annihilation de l'énergie électronique de deux triplets dans le cas des cristaux ou des solutions rigidifiées). La loi de décroissance avec le temps de la fluorescence directe suit pratiquement celle de l'éclair, et la queue de cette émission quasi instantanée, qui n'est plus éliminée par le monochromateur, peut être plus intense que certaines fluorescences retardées. Il en est

---

(*) Ces considérations ont prévalu dans le projet de MM. Lochet et Dupuy, relatif à la construction au Laboratoire d'un nouveau phosphoroscope puissant.

couramment ainsi dans l'étude de la luminescence des cristaux moléculaires, purs ou dopés, qu'il s'agisse des fluorescences retardées ou des phosphorescences $T \rightarrow S$ des molécules du cristal ou des impuretés. Il faut donc supprimer la queue de l'éclair d'excitation et donc utiliser un obturateur mécanique pour découper le faisceau incident: ce sera le disque unique d'un phosphoroscope type Becquerel dont les deux séries de secteurs modulent respectivement le faisceau excitateur et le faisceau luminescent.

Avec la plupart des cristaux, surtout lorsqu'ils sont dopés, il existe plusieurs émissions retardées dont les spectres peuvent chevaucher; il faut donc en faire l'analyse spectrale et pour chacune des émissions isoler au moyen d'un monochromateur une bande étroite qui sera reçue par le photomultiplicateur; dans de nombreux cas, on est alors à la limite de la sensibilité de la détection photoélectrique.

Nous avons adopté en définitive la détection photographique et en faisant précéder notre spectrographe d'un phosphoroscope à vitesse réglagle jusqu'à 6000 t/mn, nous avons pu déterminer la durée de vie des émissions retardées de très nombreux cristaux purs ou dopés, lorsque cette durée de vie n'était pas inférieure à 10^{-4} s.

Si la technique photographique est plus longue que la détection photoélectrique, elle a le double avantage :

1) - d'être encore utilisable avec des émissions d'intensités trop faibles pour être mesurées avec un photomultiplicateur;

2) - de permettre la mesure simultanée, dans les mêmes conditions d'excitation, des durées de vie des différentes émissions, et pour chacune d'elles d'opérer sur les différentes bandes spectrales qu'on leur attribue.

Principe de la mesure des durées de vie

Le disque est percé de deux séries de secteurs que traversent l'une le faisceau excitateur, l'autre le faisceau luminescent. L'équilibrage du disque impose un nombre pair de secteurs.

La figure II,10 représente un disque percé de quatre secteurs d'excitation et quatre secteurs d'observation d'angles au centre sensiblement égaux et voisins de $\pi/4$.

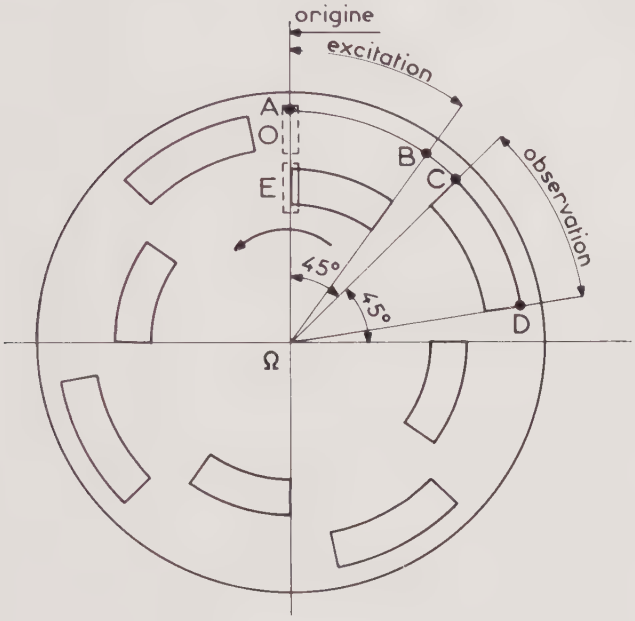


Figure II,10

En prenant pour origine des temps le début de l'excitation, nous désignerons par t_e la durée de l'excitation, t_1 le début de l'observation. Ces durées sont reliées aux angles au centre correspondants pris en radians par :

$$t_e = \frac{A\hat{\Omega}B}{2\pi N}, \qquad t_1 = \frac{A\hat{\Omega}C}{2\pi N}, \qquad t_2 = \frac{A\hat{\Omega}D}{2\pi N}$$

où N est le nombre de tours par seconde.

Supposons d'abord infiniment étroits les faisceaux excitateur et luminescent. Nous caractérisons le faisceau excitateur

par son intensité constante I_o. Décomposons chaque éclair de durée t_e en éclair élémentaire de durée $d\theta$ caractérisé par leur date θ comptée à partir du début de l'excitation (Fig.II,11). Chacun de ces éclairs d'énergie $I_o\, d\theta$ porte dans l'état excité le même nombre de molécules, si l'on admet que le nombre des molécules dans l'état triplet

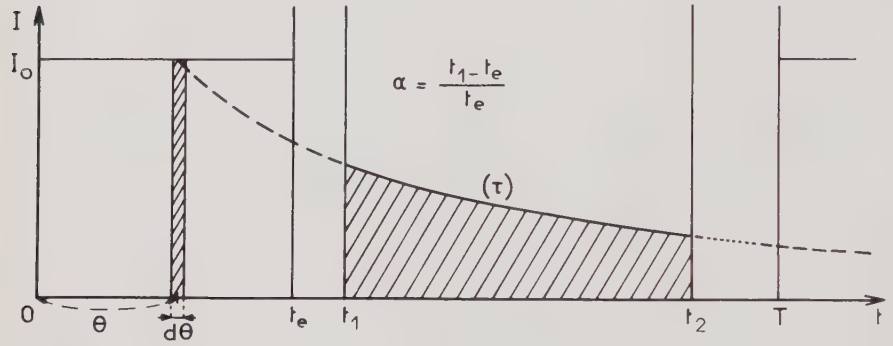


Figure II,11

n'est qu'une faible fraction du nombre de molécules dans l'état fondamental. On peut donc poser qu'en se désactivant avec une durée de vie τ, ces molécules envoient entre les instants t_1 et t_2 un flux $d\Phi$ proportionnel à :

$$\frac{I_o}{\tau}\, d\theta \int_{t_1-\theta}^{t_2-\theta} e^{-t/\tau} dt = I_o . d\theta . e^{\theta/\tau} (e^{-t_1/\tau} - e^{-t_2/\tau})$$

et pour l'ensemble des éclairs élémentaires émis entre l'origine des temps et la fin de l'excitation t_e :

$$\Phi_o = I_o (e^{-t_1/\tau} - e^{-t_2/\tau}) \int_0^{t_e} e^{\theta/\tau} . d\theta$$

$$= \tau I_o (e^{t_e/\tau} - 1)(e^{-t_1/\tau} - e^{-t_2/\tau})$$

$$= \tau I_o e^{-(t_1 - t_e)/\tau} \left[1 - e^{-t_e/\tau}\right] \left[1 - e^{-(t_2 - t_1)/\tau}\right]. \quad (1)$$

Posons $t_1 = t_e (1+\alpha)$; le produit αt_e représente le temps mort entre la fin de l'excitation et le début de l'observation. Si, comme il est courant, les angles d'ouverture de l'excitation et de l'observation sont pris égaux, c'est-à-dire si $t_2 - t_1 = t_e$, il vient :

$$\Phi_o = \tau I_o e^{-\alpha t_e/\tau} (1-e^{-t_e/\tau})^2.$$

On peut alors écrire que, l'excitation reste constante, le flux moyen par seconde (ou encore l'énergie E reçue par la plaque photographique par unité de temps) est donné par :

$$E = I_o e^{-\alpha t_e/\tau} \frac{(1 - e^{-t_e/\tau})^2}{t_e/\tau}. \qquad (2)$$

L'éclairement reçu par la plaque photographique est donc lié très simplement à t_e et à α, et donc pour un disque déterminé à la vitesse de rotation du disque.

Nous allons maintenant justifier la valeur 0,2 que nous avons adoptée pour α. Dans l'hypothèse des sections infiniment petites pour les faisceaux excitateur et luminescent, la détermination de α se réduirait à la mesure d'un angle au centre, que l'on pourrait prendre aussi petit que l'on voudrait de façon à augmenter l'éclairement E dans le cas des luminescences de très courte durée de vie. Mais la largeur finie de l'ordre du millimètre des faisceaux excitateur et luminescent se traduit par une erreur systématique dans l'évaluation de α; cette erreur étant indépendante de la vitesse de rotation, on ne peut la diminuer en valeur relative qu'en augmentant α, c'est-à-dire le retard $t_1 - t_e$; corrélativement, on ne reçoit sur le spectrographe qu'une fraction de plus en plus faible du flux luminescent. Si l'on veut limiter à 10% l'erreur systématique sur α, compte tenu des largeurs des faisceaux, il faut que la longueur de l'arc BC soit au moins égale à 13 mm, ce qui, avec un secteur voisin de $\pi/4$ entraine la valeur 0,20 pour α.

Nous avons tracé une série de courbes représentatives de $\text{Log}(Et_e/\tau) = f(t_e/\tau)$ pour des valeurs différentes de α. Au delà du maximum, la décroissance est quasi rectiligne avec la pente α (Fig. II, 12). Si l'on se fixe t_e/τ, c'est-à-dire pour déterminé, une vitesse de rotation constante (par exemple : $t_e/\tau = 2$), l'ordonnée, donc le flux lumineux reçu par le spectrographe, est d'autant plus

faible que α est plus grand. On vérifie que l'on a intérêt à diminuer le plus possible α, mais nous avons vu que l'on ne pouvait pas descendre au-dessous de 0,20, si l'on fixe à moins de 10% la limite de l'erreur relative à ce paramètre.

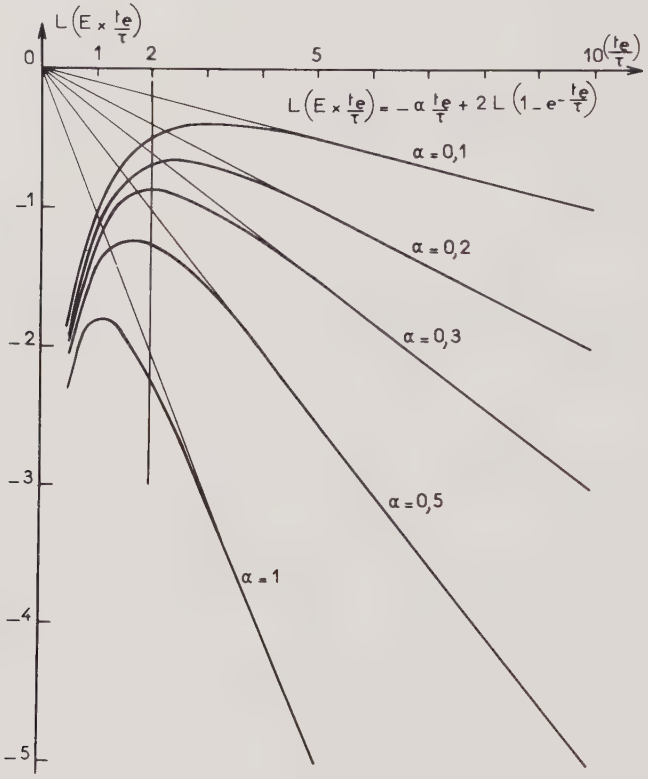


Figure II,12

Si maintenant on trace la courbe $\text{Log}(E\,t_e)$ en fonction de t_e, on retrouve une décroissance linéaire mais en valeur absolue la pente est égale à α/τ.

Avec le disque que nous avons utilisé, $\alpha = 0,20$, le temps d'excitation en secondes se déduit de la vitesse de rotation

n t/mn, par la relation :

$$t_{e(s)} = 6,3/n .$$

Finalement, on tracera le graphique $\log_{10} E/n$ en fonction de $1/n$ et si p est la valeur absolue de la pente de la partie rectiligne, il vient en définitive :

$$\tau_{(s)} = 0,55/p .$$

Il n'y a aucune ambiguité si les points expérimentaux $\log_{10} E/n$, $1/n$ se placent sur une droite de pente négative. Mais ce n'est pas le cas pour certains d'entre eux au voisinage du maximum de la courbe théorique de la figure II,12, soit parce que la vitesse de rotation du disque est trop rapide, soit parce que la durée de vie est relativement longue; c'est-à-dire si t_e/τ est inférieur à 3. On peut en déduire immédiatement une valeur approchée de la durée de vie et adopter pour la vitesse du disque des valeurs correspondants à la partie rectiligne de la courbe.

Soit n_o l'abscisse du maximum. L'étude de la fonction $\text{Log}(E\, t_e/\tau) = \text{Log}\left[e^{-\alpha t_e/\tau}\,(1 - e^{-t_e/\tau})^2\right]$ montre que le maximum s'obtient pour $t_e/\tau = \text{Log}(2 + \alpha)/\alpha$, soit pour $t_e/\tau = 2,5$ si $\alpha = 0,20$ ou enfin en introduisant la vitesse de rotation n en t/mn;

$$\tau_{(s)} \simeq 6,3/2,5\, n_o \simeq 2,5/n_o .$$

REMARQUE

Si l'on veut tenir compte de la périodicité T du phénomène en admettant que l'extinction de la luminescence n'est pas complète avant une nouvelle excitation, ou plutôt que l'on observe pendant le temps $t_2 - t_1$, non seulement la luminescence produite par l'éclair précédent, mais également celle qui était produite par les éclairs aux dates T, 2T, 3T, avant le dernier, on doit alors écrire au lieu de la relation (1) :

$$\Phi = \tau\, I_o (e^{t_e/\tau} - 1) \sum_i (e^{-(t_1 + iT)/\tau} - e^{-(t_2 + iT)/\tau})$$

$$i = 0, 1, 2, \ldots\ldots \infty$$

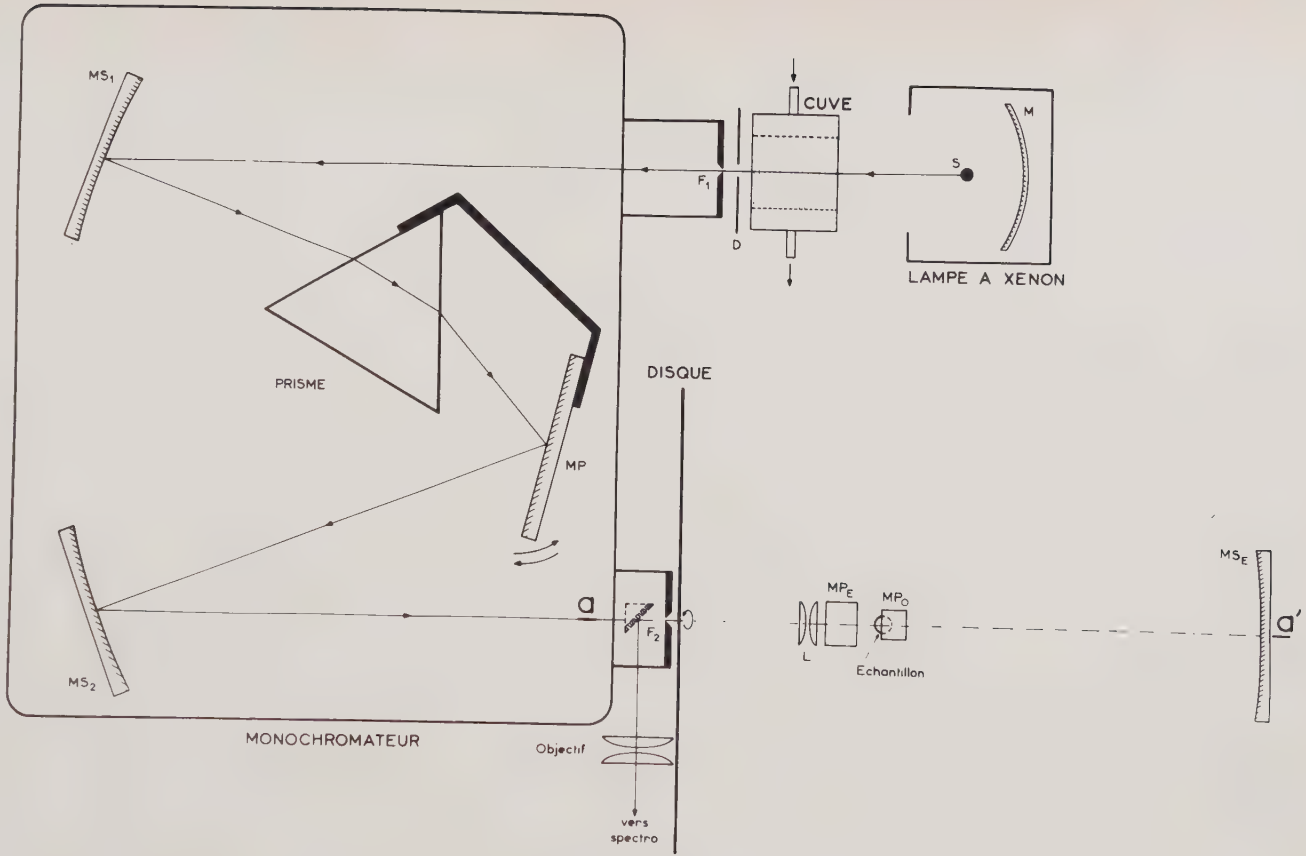

MS1
CUVE
M
S
F1
D
LAMPE A XENON
PRISME
DISQUE
MP
a
F2
MS2
MONOCHROMATEUR
Objectif
vers spectro
MPE
MPO
L
Echantillon
MSE
a'

Figure II,13

$$\Phi = \Phi_o \sum_i e^{-iT/\tau} = \Phi_o \frac{1}{1 - e^{-T/\tau}}$$

$$\Phi \simeq \Phi_o (1 + e^{-T/\tau}).$$

Comme la période T est légèrement supérieure à $2t_e$ (en effet, $T = t_e + \alpha t_e + t_2 - t_1$), le facteur correctif $e^{-T/\tau}$ n'atteint 10% que si $t_e/\tau < 1$: or, nous avons vu que l'on doit toujours opérer avec des vitesses telles que le rapport t_e/τ soit supérieur à 2,5. On peut donc dans tous les cas négliger l'effet des éclairs antérieurs.

E - PHOSPHOROSCOPE A VITESSE VARIABLE

Pour la mesure de la durée de vie, nous avons vu qu'il est fondamental que l'intensité de la source excitatrice ne varie pas et que l'on puisse opérer avec différentes vitesses de rotation du phosphoroscope. Pour ces deux raison, il faut donc renoncer aux arcs au mercure haute pression qui, modulés à l'alternance du secteur, ne sont efficaces que si le disque du phosphoroscope est entrainé par un moteur synchrone. Nous avons adopté un arc court au xénon (XBO 450 W). Un miroir ellipsoïdal en forme une image sur la fente F_1 d'un monochromateur à prismes de quartz (Fig. II,13). Le rayonnement infrarouge est absorbé par l'eau distillée et dégazée d'une cuve hermétique de 5 cm d'épaisseur à faces de silice. Cette cuve et son contenu sont refroidis par une circulation d'eau froide. Au moyen d'un diaphragme de grand pouvoir réflecteur D, on limite rigoureusement l'ouverture utile du faisceau admis dans le monochromateur à celle du miroir collimateur du monochromateur.

Le monochromateur est du type à déviation constante de 180° (Trégor de Jobin et Yvon). Les objectifs sont des miroirs sphériques de distance focale 420 mm. Le prisme en silice fondue a une hauteur de 9 cm et les faces atteignent 15 cm de longueur. En définitive, l'ouverture utile du monochromateur atteint f/3,2.

C'est immédiatement contre la fente de sortie F_2 du monochromateur (Fig.II,14) que se trouve le plan du disque du

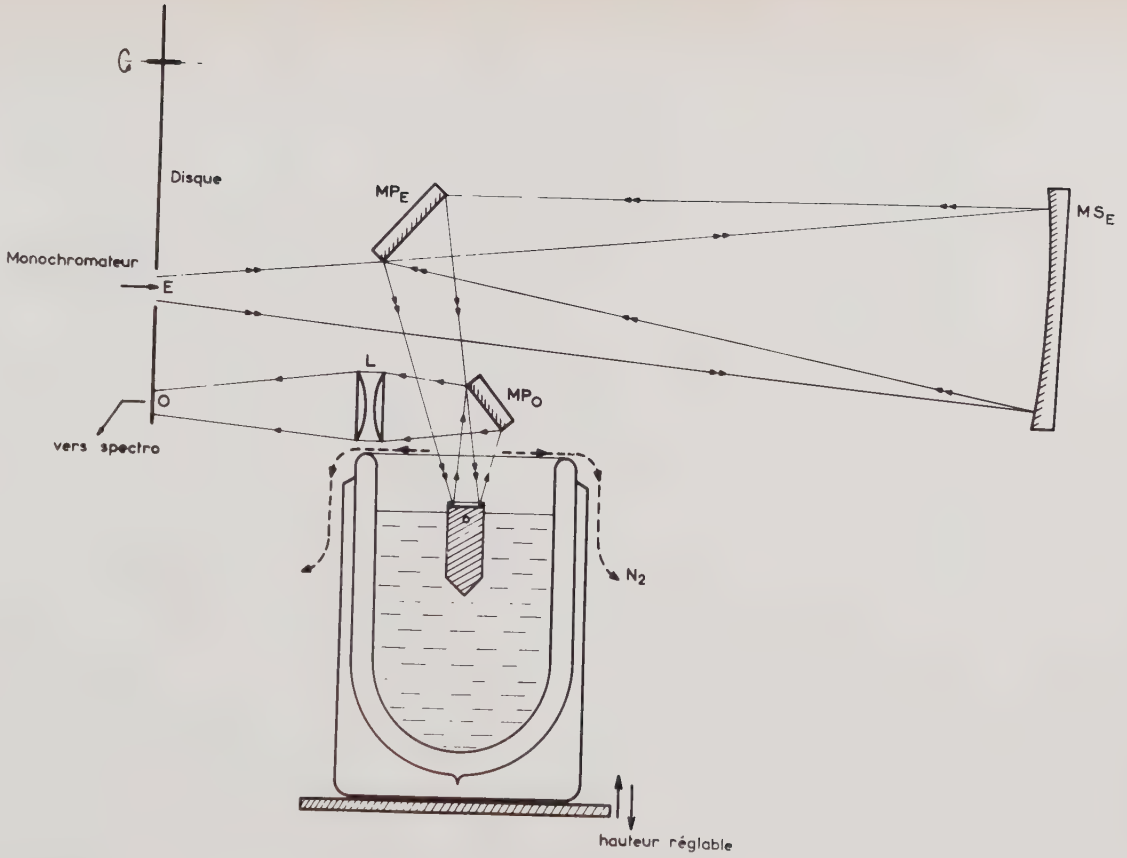

G
Disque
Monochromateur
E
O
vers spectro
L
MP$_E$
MP$_O$
MS$_E$
N$_2$
hauteur réglable

Figure II,14

phosphoroscope. La fente F_2 se trouve au voisinage du centre de courbure du miroir sphérique MS_E; on obtient sur la poudre cristalline une bonne image de F_2 en vraie grandeur après que, grâce à un miroir plan MP_E, le faisceau ait été dévié vers le bas.

Les rayons émis par cette poudre, excitation diffusée et luminescence recueillis par le miroir MP_o, vont après traversée de l'objectif L, former une image de l'échantillon sur le disque. Après traversée du disque, les rayons lumineux sont repris par un miroir plan et un objectif pour former l'image définitive sur la fente du spectrographe.

Les durées de fermeture de la fente du monochromateur (faisceau excitateur) et de l'image de la fente du spectrographe (faisceau luminescent), qui s'ajoutent au temps mort entre la fin de l'excitation et le début de l'observation, doivent être aussi courtes que possible, lorsqu'on étudie des luminescences dont la durée de vie est voisine de 10^{-4} s; on doit donc opérer avec des grandes vitesses de l'obturateur; on utilise des disques de grands diamètres (320 mm) animés de grandes vitesses de rotation, jusqu'à 6 000 t/mn. Ces disques parfaitement équilibrés, découpés dans une feuille d'aluminium très mince (1 mm) sont soigneusement calés et centrés sur l'arbre d'un puissant moteur (1/6 ch) à courant continu dont la vitesse est stabilisée pour toute valeur choisie à l'avance comprise entre 6 et 6 000 t/mn. Nous avons utilisé le varistor de la Compagnie Hugonnot.

L'asservissement est obtenu par une alimentation du moteur en courant redressé : une tension de consigne correspondant à la vitesse de rotation désirée et affichée à l'aide d'un potentiomètre est opposée à la tension délivrée par une dynamo tachymétrique calée sur l'arbre du moteur. L'écart entre ces deux tension est considérablement amplifié. Le signal obtenu après mise en forme convenable, positionne la phase d'une impulsion de manière à modifier dans le sens voulu, la durée, d'une fraction de seconde, pendant laquelle le redresseur (thyristor) est conducteur. La stabilité de la vitesse de rotation est voisine de 0,25%.

F - CRYOSTAT

C'est une variante du type de cryostat très simple, mis au point par M. Lochet et utilisé couramment dans de nombreux montages au Laboratoire.

En voici le principe : lorsque la partie supérieure d'un vase Dewar, rempli aux trois quarts d'azote liquide, est mise à l'abri des courants d'air, la couche d'azote gazeux, froid, sec et lourd qui surmonte l'azote liquide, déborde régulièrement du vase sans produire de turbulence; elle entraîne vers l'extérieur du Dewar les microcristaux de glace qui naissent dans le plan de contact horizontal de l'azote gazeux très froid et de l'air atmosphérique humide.

Enfonçons verticalement dans l'azote liquide une tige cylindrique d'aluminium (de diamètre 12 mm), dont seulement la partie supérieure, qui est creusée et renferme l'échantillon, émerge de quelques millimètres. Après une ébullition tumultueuse, la couche d'azote gazeux reprend sa quasi-immobilité et sa transparence, tandis que l'aluminium et l'échantillon ont sensiblement la même température de l'azote liquide sans qu'on y observe de givrage.

Ce cryostat est remarquable tant par la simplicité de construction que par la sûreté de son fonctionnement, mais il permet d'opérer seulement à la température de l'azote liquide; or, nous avons dû étudier nos poudres cristallines à des températures variables, comprises entre 0°C et -100°C. Dans cet intervalle, nous avons pu choisir la température de l'échantillon et la maintenir fixe en modifiant la forme extérieure de la tige d'aluminium qui contient à sa partie supérieure la poudre cristalline.

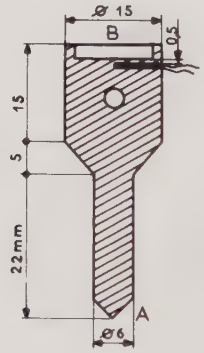


Figure II,15

La partie inférieure a un diamètre plus petit (6 mm au lieu de 15 mm) (Fig. II,15). Dans ces conditions, si on déplace le

Dewar suivant la verticale tout en maintenant l'extrémité inférieure A au dessus de l'azote liquide et l'extrémité B dans la couche d'azote gazeux, on peut, suivant la distance de A au niveau du liquide, obtenir pour la partie supérieure B des températures comprises entre 0°C et -100°C et maintenir ensuite cette température constante pendant les vingt minutes que dure une série de poses.

Pour obtenir des températures inférieures à -100°C, il suffit de faire varier la hauteur, immergée dans l'azote liquide, de la partie cylindrique étroite de la tige d'aluminium.

On mesure la température de l'échantillon au moyen d'un couple Cuivre-Constantan branché directement sur un microvoltmètre.

Pour l'illustration du montage, se reporter aux planches hors-texte situées à la fin du mémoire.

CHAPITRE III

EXCITON SINGULET ET FLUORESCENCE RETARDEE

EXCITON SINGULET ET FLUORESCENCE RETARDEE

A - INTRODUCTION

Pour un certain nombre de couples solvant-soluté nous avons étudié :

1/ - La variation, avec la concentration, de l'intensité de la fluorescence retardée du soluté,

2/ - l'influence de la température sur l'intensité des fluorescences retardées du solvant et du soluté.

Mais toutes ces mesures étant relatives aux émissions qui émergent du phosphoroscope, il faut s'assurer que les luminescences dont on compare les intensités ont même durée de vie, puisque nous savons que le rendement du phophoroscope peut varier rapidement avec la durée de vie de la luminescence lorsque celle-ci devient inférieure à 10^{-3} s.

La plupart des expériences que nous allons rapporter ont été faites sur le phosphoroscope synchrone avec une excitation puissante, celle de l'arc au mercure SP 500. Pour justifier, ces mesures d'intensité nous nous sommes assurés à ce moment-là que les durées de vie des fluorescences retardées des solutés étaient indépendantes de la concentration de l'impureté et de la température dans l'intervalle 20°C,- 100°C. Ces mesures ont été reprises avec le phosphoroscope à vitesse variable et nous avons obtenu la même durée de vie pour les deux émissions, celles du solvant et du soluté.

solvant	soluté	τ
naphtalène	anthracène	0,35 ms
phénanthrène	anthracène	1,8 à 2 ms
anthracène	naphtacène	0,75 ms

Tableau III,1

On voit immédiatement que dans le cas du naphtalène à cause de la valeur relativement faible de la durée de vie $\tau \simeq 3.10^{-4}$ s. le rendement du phosphoroscope synchrone ne dépasse pas 3%, ce qui explique que cette émission n'ait jamais été étudiée par ailleurs, ni pendant nos recherches, ni depuis la publication de nos premiers résultats [III,1] .

B - ANTHRACENE DANS NAPHTALENE

Cette étude est beaucoup plus complète que celle relatives aux autres cristaux dopés. C'est parce qu'essentiellement, grâce à la méthode de fusion de zones, nous avons pu obtenir en abondance du naphtalène d'un grand degré de pureté.

Pour déterminer la teneur en anthracène des différents échantillons "purs" ou "dopés", nous avons posé que l'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène était une fonction croissante de la concentration en anthracène. Nous avons confirmé à posteriori cette hypothèse par une étude de l'intensité de la fluorescence retardée d'échantillon de concentrations connues.

Dans ce naphtalène "pur", fondu à 80°C sous une couche d'azote, on peut dissoudre des masses connues d'anthracène et obtenir des mélanges dont les fractions molaires en anthracène sont égales à 10^{-3}, 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6}, si l'on admet que le naphtalène "pur" contient beaucoup moins d'anthracène que le dernier mélange; ce qu'on vérifie immédiatement par la comparaison des intensités des fluorescences retardées du mélange à 10^{-6} et du naphtalène "pur". On peut alors, à partir, des mélanges précédents et du naphtalène "pur", obtenir des mélanges dont les fractions molaires sont comprises entre 10^{-7} et 10^{-12}. Ce dernier échantillon

et le naphtalène "pur" doivent contenir des fractions molaires d'anthracène du même ordre puisque leurs fluorescences retardées sont d'intensités comparables.

1/ - Variation, avec la concentration, de la fluorescence retardée du soluté

Nous disposions donc d'une série d'échantillons de naphtalène dopés à l'anthracène dont les concentrations en progression géométrique de raison 10^{-1}, atteignent 10^{-12}. Nous ne pensons pas qu'au delà de 10^{-6} on puisse préciser à mieux que quelques unités du même ordre décimal de la fraction molaire de l'anthracène; on peut donc, à la même précision, confondre la fraction molaire avec le titre.

On sait que lorsque la fraction molaire atteint 10^{-4}, les bandes de la fluorescence retardée deviennent floues. Cet effet s'explique par la juxtaposition de deux spectres, de l'anthracène, l'un dû aux molécules "dissoutes" dans le naphtalène l'autre dû à l'anthracène non dissous, dispersé sous forme de cristallites. Ce dernier spectre, qui est légèrement décalé vers les grandes longueurs d'onde, persiste seul aux plus fortes concentrations.

De cette étude, nous n'avons retenu que les échantillons de naphtalène qui conduisent à des spectres de fluorescence retardée, bien structurés et dont l'origine peut être attribuée sans aucun doute à des molécules d'anthracène en solution solide dans le naphtalène. Le domaine de concentration étudié s'étend donc de 10^{-5} à 10^{-12}.

Avec des temps de pose égaux, on photographie sur un même cliché les spectres relatifs à six échantillons de concentrations différentes. Sur un même film, dans lequel on a découpé le disque utilisé pour le spectroscope, on photographie une échelle de densités connues, éclairée par des radiations violettes.

Après développement simultanée des deux parties du film, on dépouille les clichés au microphotomètre enregistreur. Sur la courbe qui donne la densité des clichés en fonction des logarithmes des éclairements, on reporte les densités correspondant aux différents spectres et on en déduit le rapport des éclairements

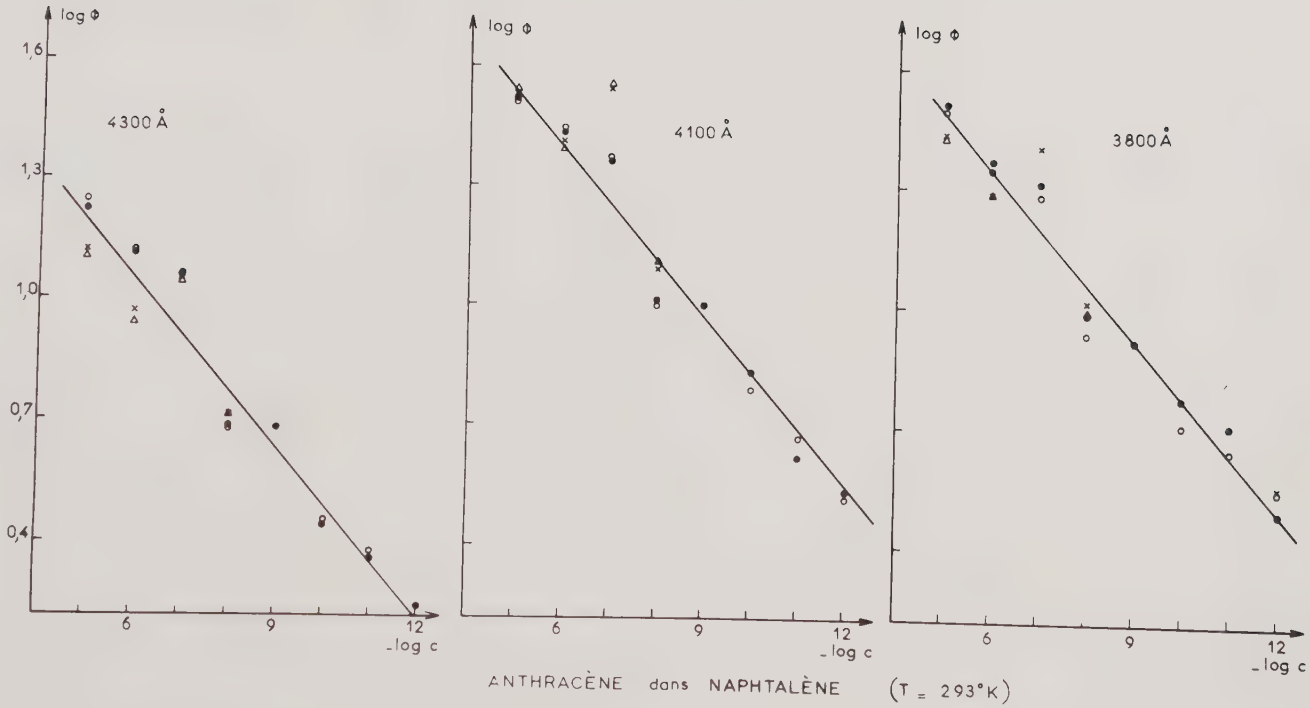

log Φ
1,6
1,3
1,0
0,7
0,4
4300 Å
6
9
12
-log c
log Φ
4100 Å
6
9
12
-log c
log Φ
3800 Å
6
9
12
-log c
ANTHRACÈNE dans NAPHTALÈNE (T = 293°K)

Figure III, 1

de la plaque, donc celui des flux issus du phosphoroscope. Une bonne vérification a consisté à utiliser les trois maxima (380 mμ , 410mμ , 430 mμ) du spectre d'émission de l'anthracène (Fig.III,1).

On trouve que le flux Φ de la fluorescence retardée augmente lentement avec la concentration en anthracène.

Aux erreurs expérimentales près, on peut écrire que pour

$$10^{-12} \leqslant c \leqslant 10^{-5}$$

$$\log \Phi = 0,13 \log c + Cte$$

soit $$\Phi = K\, c^{0,13} \quad (K = \text{constante})$$

On s'explique ainsi que l'on puisse sur un même cliché, avec des temps de pose égaux, obtenir pour tous les spectres des densités convenables pour le dépouillement au microphotomètre même si la concentration des échantillons varie dans un rapport de 10^6.

2/ - Variation, avec la température, de l'intensité de la fluorescence retardée : énergie d'activation

Lorsqu'on refroidit l'échantillon de naphtalène dopé, l'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène "impureté" diminue. Pour étudier l'effet de la température sur l'intensité de la fluorescence retardée, nous avons opéré sur six échantillons dont les concentrations varient de 10^{-5} à 10^{-10}. Les températures ont été choisies dans l'intervalle 20°C,- 100°C. Nous avons indiqué dans le chapitre relatif aux techniques expérimentales comment on obtenait ces basses températures, comment on les maintenait constantes et comment on les mesurait. Les durées des poses étant suffisamment courtes, de l'ordre de la minute, la variation de la température de l'échantillon ne dépassait pas quelques degrés au cours d'une même pose.

Sur un même cliché, on a photographié avec des temps de pose égaux, mais à différentes températures, les spectres obtenus avec un même échantillon. De l'étude sensitométrique conduite comme il a été indiqué dans le paragraphe précédent, nous avons déduit les six courbes de la figure (III,2).

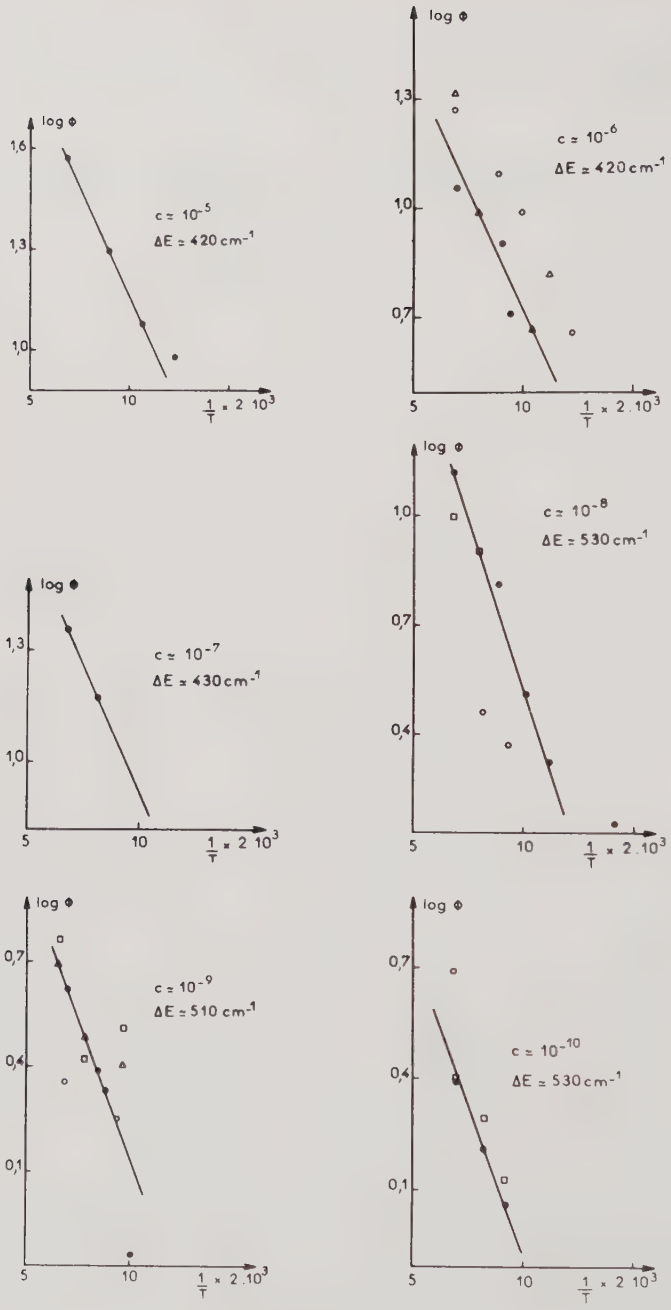

log Φ
1,6
1,3
1,0
c ≃ 10⁻⁵
ΔE ≃ 420 cm⁻¹
5
10
1/T × 2 10³
log Φ
1,3
1,0
0,7
c ≃ 10⁻⁶
ΔE ≃ 420 cm⁻¹
5
10
1/T × 2.10³
log Φ
1,3
1,0
c ≃ 10⁻⁷
ΔE ≃ 430 cm⁻¹
5
10
1/T × 2 10³
log Φ
1,0
0,7
0,4
c ≃ 10⁻⁸
ΔE ≃ 530 cm⁻¹
5
10
1/T × 2.10³
log Φ
0,7
0,4
0,1
c ≃ 10⁻⁹
ΔE ≃ 510 cm⁻¹
5
10
1/T × 2.10³
log Φ
0,7
0,4
0,1
c ≃ 10⁻¹⁰
ΔE ≃ 530 cm⁻¹
5
10
1/T × 2 10³

Figure III, 2

Si on porte en abscisse l'inverse de la température absolue et en ordonnée le logarithme des flux retardés dûs à l'anthracène, on trouve pour les différents échantillons des droites qui ont sensiblement la même pente.

De la valeur du coefficient angulaire de ces droites on peut déduire l'énergie d'activation ΔE définie par :

$$\Phi = \Phi_o \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

Les écarts entre les différentes valeurs calculées pour ΔE s'expliquent aisément par l'incertitude de la méthode sensitométrique et par les difficultés de mesure aux basses températures (léger dépôt de givre par exemple);on peut donc adopter la moyenne arithmétique $\Delta E \simeq 480\ cm^{-1}$. Cependant, il semble que, ΔE augmente légèrement quand la concentration diminue.

C - ANTHRACENE DANS PHENANTHRENE

Dans le cas du phénanthrène la purification par fusion de zones ne permet pas de réduire la concentration de l'anthracène à une valeur inférieure à 10^{-8}; c'est cependant, une concentration 1000 fois plus faible que celle du produit le plus pur du commerce.

1/ - Variation, avec la concentration, de l'intensité de la fluorescence retardée du soluté

La solubilité de l'anthracène est plus élevée dans le phénanthrène que dans le naphtalène et l'on peut admettre que pour $c \leqslant 10^{-3}$ on a certainement encore une dispersion complète des molécules d'anthracène dans le réseau cristallin du phénanthrène.Par contre, pour des échantillons dont le titre est supérieur ou égal à 10^{-2} et qui ne peuvent être considérés comme des solutions solides homogènes, la variation de l'intensité avec la concentration ou avec la température est tout à fait différente de celle des cristaux moins riches en anthracène. C'est pourquoi nous avons limité l'étude de l'intensité relative de la fluorescence retardée aux échantillons dont la concentration était comprise entre 10^{-3} et 10^{-8}.

A partir d'une même série d'échantillons de différentes concentrations les spectres ont été photographiés et les clichés dépouillés comme nous l'avons indiqué pour le naphtalène solvant .

Si l'on excepte les points correspondants à l'échantillon 10^{-6}, on peut écrire d'après la courbe de la figure III,3 :

$$\log \Phi = 0,10 \log c + Cte$$

ou bien $$\Phi = k\, c^{0,10} \quad (k = \text{constante})$$

Encore ici, l'intensité de la fluorescence retardée n'augmente que très lentement avec la concentration de l'impureté.

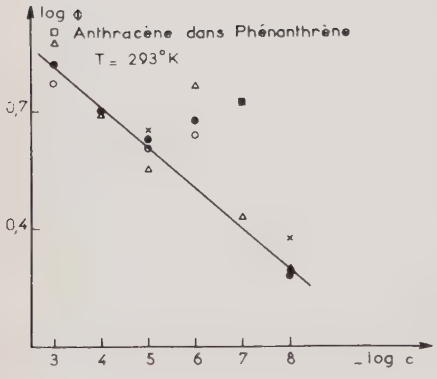


Figure III,3

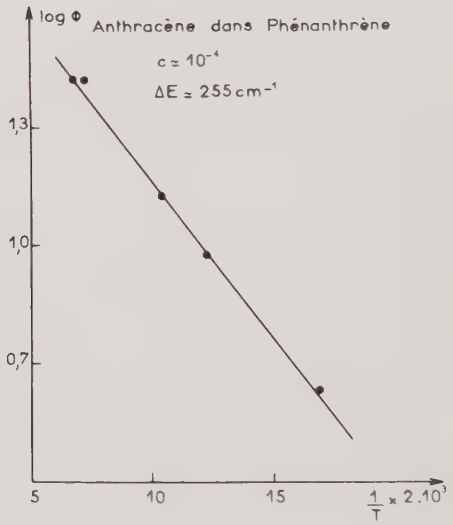


Figure III,4

2/ Variation, avec la température, de l'intensité de la fluorescence retardée : énergie d'activation

Nous avons opéré sur l'échantillon de teneur moyenne 10^{-4} en anthracène et dans l'intervalle de température s'étendant de + 20°C à -120°C. Le résultat de nos mesures est reporté sur la courbe $(\log \Phi, \frac{1}{T})$ de la figure III,4. Les points s'alignent bien sur une droite; on en déduit pour l'énergie d'activation la valeur de 255 cm^{-1}.

D - NAPHTACENE DANS ANTHRACENE

La purification de l'anthracène par fusion de zones s'est révélé particulièrement efficace en ce qui concerne l'impureté naphtacène puisque, avec seulement dix passages l'anthracène Prolabo avait été débarassé de tout son naphtacène (plus précisément les bandes de fluorescence du naphtacène ne paraissaient pas sur des clichés de quelques minutes où les bandes de l'anthracène étaient très surexposées).

1/ Variation, avec la concentration, de la fluorescence retardée du soluté

Comme pour dissoudre le naphtacène dans l'anthracène fondu, on doit opérer au-dessus de 200°C, la préparation des échantillons non-oxydés devient délicate. Nos mesures se rapportent seulement à trois échantillons dont les concentrations en naphtacène sont sensiblement égales à 10^{-3}, 10^{-6} et à 10^{-9}.

La comparaison des intensités des deux bandes fortes du naphtacène (5010 Å et 5300 Å) montre que dans l'échantillon de concentration 10^{-3}, qui apparaît coloré en jaune, la réabsorption de la fluorescence n'est plus négligeable. En utilisant les échantillons de concentrations 10^{-6} et 10^{-9}, on trouve encore :

$$\Phi \simeq k \; c^{0,10}$$

l'exposant de c est donc le même que pour les cristaux de phénanthrène dopés à l'anthracène, mais légèrement inférieur à celui des cristaux de naphtalène dopés à l'anthracène.

2/ Variation, avec la température, de la fluorescence retardée: énergie d'activation

La diminution de l'intensité de la fluorescence retardée du naphtacène est extrêmement rapide; il en résulte qu'une erreur dans la mesure de la température peut entraîner une forte variation du coefficient angulaire de la droite ($\log \Phi$, $\frac{1}{T}$) (Fig.III,5).

Pratiquement, la fluorescence retardée du naphtacène disparaît à -20°C pour l'échantillon $c = 10^{-6}$. A partir de la droite "moyenne" de la figure III,5 relative à deux échantillons de concentrations voisines de 10^{-6}, on obtient pour l'énergie d'activation

ΔE une valeur "moyenne" égale à 1700 cm^{-1}.

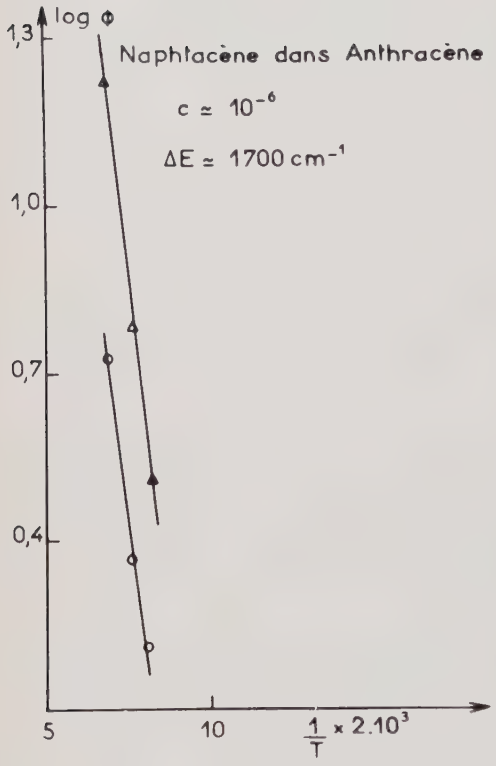


Figure III,5

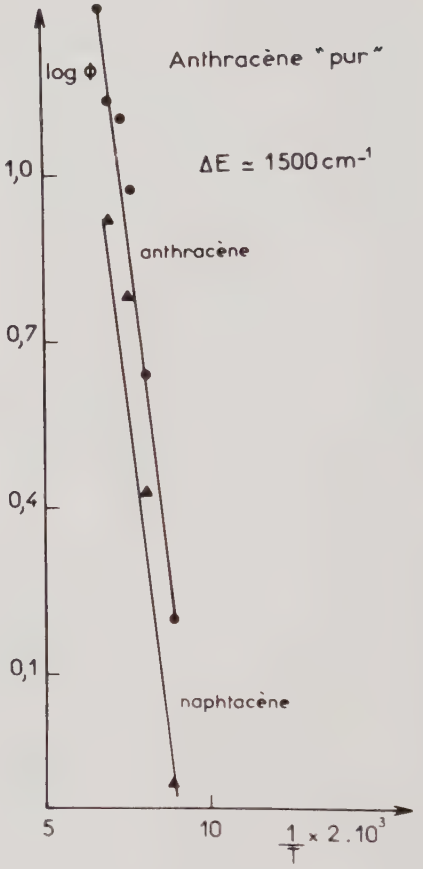


Figure III,6

E - INTERPRETATION DES RESULTATS

Les propriétés de la fluorescence retardée de l'impureté ne variant pratiquement pas (durée de vie), ou relativement peu (intensité) avec la concentration, on peut essayer d'expliquer le mécanisme en raisonnant sut des cristaux faiblement dopés. Dans ces conditions, l'excitation directe des molécules d'impuretés, par absorption des radiations incidentes, est négligeable devant l'excitation empruntée à l'énergie des molécules de solvant excitées.

Bien avant l'étude de l'absorption, l'étude des fluorescences directes de l'impureté et du solvant avait suggéré l'hypothèse d'un transfert de l'énergie électronique ou exciton, dans les cristaux moléculaires. La fluorescence "sensibilisée" ne s'observe que si l'énergie de l'exciton est supérieure à celle du singulet excité des molécules d'impureté; celles-ci réémettant quasi-instantanément un photon dont l'énergie est plus faible que celle perdue par l'exciton.

L'existence d'une fluorescence retardée, correspondant à la transition permise, singulet-singulet, ne peut s'expliquer que par un retard entre l'excitation directe du solvant et l'excitation par transfert de l'impureté. Il faut donc imaginer des états métastables qui jouent le rôle de pièges pour l'énergie électronique. Faut-il relier ces états métastables à des états électroniques des molécules d'impureté ou à des états électroniques des molécules de solvant profondément modifiés par les "défauts" du cristal ?

Dans l'hypothèse d'un état métastable lié aux molécules d'impureté (comme par exemple, leur niveau triplet le plus bas) l'énergie électronique piégée et réémise en partie avec un certain retard augmenterait sensiblement comme la concentration de l'impureté. On peut également remarquer que si toute la molécule d'impureté excitée séjournait dans un état métastable spécifique de cette molécule, la totalité de la fluorescence due aux impuretés serait retardée.

Si, au contraire l'état métastable est lié aux "défauts" du cristal; l'énergie piégée doit être sensiblement indépendante du degré de pureté du cristal à condition que les "défauts" du cristal ne soient pas liés à la présence d'une molécule d'impureté. Dans cette hypothèse, nous montrerons qu'à partir d'une certaine concentration en impureté, l'intensité de la fluorescence retardée doit rester sensiblement constante; effectivement, elles n'augmentent que très lentement avec la concentration de l'impureté.

Quelle que soit la nature de cet état métastable, nous admettrons que, lorsque la température est suffisamment élevée, sous l'effet de l'agitation thermique, grâce à l'appoint d'une énergie d'activation, l'énergie du piège peut s'élever jusqu'à la valeur correspondant à la bande de l'exciton singulet du cristal. On est donc ramené, après un certain retard, aux mécanismes qui suivent l'excitation

directe, c'est-à-dire qu'on peut prévoir d'une part une fluorescence retardée du solvant et d'autre part, en vertu du même mécanisme qui rend compte des transferts instantanés, une fluorescence retardée de l'impureté. Enfin ces deux émissions retardées, dont les intensités relatives dépendent de la concentration de l'impureté, devront avoir la même durée de vie et il doit leur correspondre la même énergie d'activation.

Nous allons montrer que cette durée de vie est pratiquement celle de l'état métastable.

Dans le cas de l'excitation thermique, on pose que la probabilité de la transition M ⟶ F par unité de temps est proportionnelle à $s.\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$. (s,constante qui a les dimensions d'une fréquence ($s.^{-1}$); ΔE, différence des énergies électroniques des niveaux M (métastable) et F (fluorescent ou S* le plus bas ; k, constante de Boltzman) (Fig.III,7).

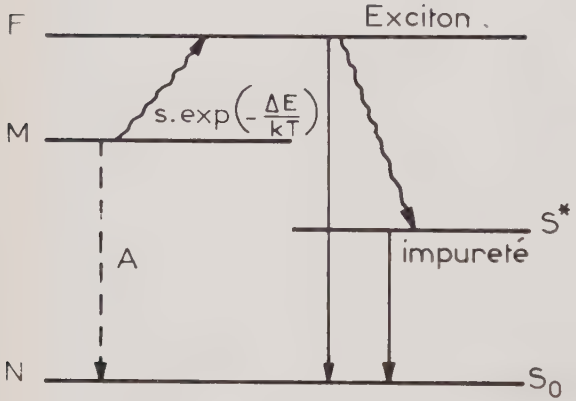


Figure III,7

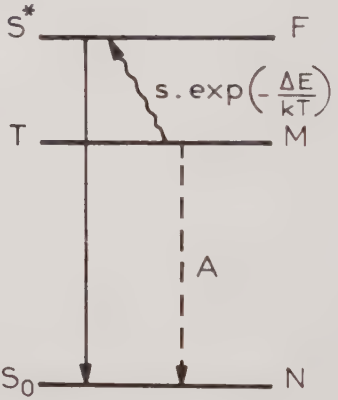


Figure III,8

Comme la probabilité de transition F ⟶ N est considérablement plus grande que s(la durée de vie de la fluorescence due à la transition F ⟶ N étant beaucoup plus courte que la durée de vie

dans l'état métastable) nous poserons que l'intensité de la fluorescence retardée est à chaque instant proportionnelle au nombre de molécules qui atteignent l'état F par unité de temps.

Soit n le nombre de molécules dans l'état métastable t secondes après la fin de l'excitation, le nombre dn' des molécules qui atteignent l'état F pendant l'intervalle de temps (t, t+dt) est égal à :

$$dn' = n.s.\ \exp(-\frac{\Delta E}{kT}).dt$$

et l'intensité I au temps t de la transition retardée F ⟶ N est donnée par $I = \frac{dn'}{dt}$.

Posons que le nombre dn" des molécules de l'état M qui se désactivent (avec ou sans émission) est égal à :

$$dn" = n.A.dt.$$

Pendant l'intervalle de temps dt, la diminution totale des molécules de l'état M est :

$$-dn = dn' + dn" = n\left[s\ \exp(-\frac{\Delta E}{kT}) + A\right] dt.$$

On en déduit pour la loi de décroissance, avec le temps, du nombre de molécules dans l'état métastable :

$$n = n_o\ \exp\left\{-\left[s.\exp(-\frac{\Delta E}{kT}) + A\right] t\right\}.$$

(n_o, étant le nombre de molécules au temps t = 0, c'est-à-dire à la fin de l'excitation), et pour l'intensité de la fluorescence retardée

$$I = \frac{dn'}{dt} = n_o\ s\ \exp(-\frac{\Delta E}{kT}).\exp\left\{-\left[s\ \exp(-\frac{\Delta E}{kT})+A\right] t\right\}.$$

Sa décroissance est exponentielle mais avec une durée de vie τ qui, a priori, dépend de la température :

$$\tau = \frac{1}{s.\exp(-\frac{\Delta E}{kT}) + A}.$$

Dans l'intervalle de température relativement étroit où nous avons été tenus d'opérer (à cause de la diminution rapide à basse température de l'intensité de la fluorescence retardée) nous avons vérifié que la variation de la durée de vie restait faible, c'est-à-dire, que pour ces températures où $\Delta E > kT$, à chaque instant le nombre de molécules qui se désactivent sans émission est beaucoup

plus important que celui des molécules qui atteignent sous l'effet de l'énergie d'activation l'état F. A ces températures on peut donc confondre τ et la durée de vie de l'état métastable. Il en résulte alors que les flux qui passent à travers le phosphoroscope, sont proportionnels à l'intensité I_o au temps 0, soit $s n_o \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$, c'est-à-dire, enfin proportionnels à $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$, puisqu'en opérant sous excitation constante, on obtient toujours la même valeur n_o.

Ce mécanisme d'émission est en tout point semblable à celui de la phosphorescence α des colorants (Fig. III, 8) avec la différence cependant, qu'une fois l'état F atteint par excitation thermique la transition $F \longrightarrow N$ qui conduit à la phosphorescence α est directe, tandis que dans nos cristaux "dopés", il faut faire intervenir successivement le transfert par exciton jusqu'à la molécule d'impureté, l'excitation et l'émission de cette dernière, mais ces mécanismes peuvent être considérés comme instantanés devant la durée de vie de l'état métastable. Dans le cas des colorants [III, 2], le niveau métastable n'est autre que l'état triplet, et la différence d'énergie des états F et M est de l'ordre de un ou deux dixièmes d'électron-volt, soit $800 cm^{-1} < \Delta E < 1600 cm^{-1}$. L'intensité diminue rapidement si on abaisse la température et la durée de vie de l'ordre de 10^{-4} s. à la température ordinaire est sensiblement celle de l'état triplet à la même température, mais en solution rigide. Dans tous les cas, le nombre de transferts $M \longrightarrow N$ sous l'effet de l'excitation thermique reste négligeable devant les désactivations de l'état M (avec ou sans radiation) et en définitive, dans la phosphorescence α comme dans la fluorescence retardée de l'impureté d'un cristal, l'intensité de l'émission retardée diminue avec la température comme $\exp(-\frac{\Delta E}{kT})$, tandis que la durée de vie est pratiquement celle de l'état métastable, et indépendante de la température.

Hypothèse sur la nature métastable, et interprétation de l'énergie d'activation ΔE.

Les valeurs mesurées pour l'énergie d'activation ΔE excluent l'hypothèse d'un état triplet du solvant. Pour les molécules aromatiques la différence d'énergie entre les états S^* et T de plus basse énergie est considérablement plus grande que dans le cas des colorants. Elle est de l'ordre de $10\,000 cm^{-1}$ pour le naphtalène $7\,000 cm^{-1}$ pour le phénanthrène, $11\,000 cm^{-1}$ pour l'anthracène.

Toutes ces valeurs sont d'un autre ordre de grandeur que celles obtenues expérimentalement pour ΔE.

Pour tous les cristaux d'acènes que nous avons utilisés, la maille cristalline renferme deux molécules qui diffèrent par l'orientation de leur plan. Lorsque dans un liquide, ou une solution concentrée, deux molécules voisines sont libres de s'orienter leurs plans tendent au parallèlisme car, dans cette orientation l'énergie d'interaction due aux forces de Van der Waals est maximum. Nous avons vu (Figure I,2) qu'au niveau excité E'_1 le plus bas du monomère correspondent, dans le cas du dimère, deux niveaux E'et E", et que si les moments de transitions y sont rigoureusement parallèles mais perpendiculaires à la ligne qui joint les centres (cas a), la transition du niveau le plus bas E' vers l'état fondamental E_f est interdite, le moment de transition du dimère étant nul. Comme l'a vérifiée Dammers - de Klerk [III,3] dans le cas de solutions de naphtalène, la formation de dimères contribue effectivement à l'extinction de la fluorescence quand on augmente la concentration .

Nous adoptons comme hypothèse de travail que l'état métastable lié aux molécules du solvant et aux défauts du cristal n'est autre que l'état électronique excité le plus bas E' des dimères sandwichs formés au cours de la cristallisation : on peut donc prévoir que l'énergie d'activation sera spécifique du solvant.

Nous avons vu que la différence de fréquences des niveaux excités du dimère, tout comme la largeur du doublet Davydov de l'exciton est liée à l'énergie d'échange d'excitation entre molécules (molécules du dimère, ou molécules non équivalentes de la maille du cristal).

Si on admet que l'énergie de l'exciton singulet du cristal diffère peu de l'énergie de l'état singulet le plus bas de la molécule dans le cristal, on peut confondre l'énergie d'activation ΔE avec la moitié de la différence d'énergie des niveaux excités du dimère dans le cristal et prévoir :

1°/ - que ΔE doit varier, comme les forces des bandes correspondant à la molécule de solvant.

2°/ - que ΔE doit varier dans le même sens que le dédoublement Davydov du cristal solvant.

Dans les molécules de nos cristaux solvants (naphtalène, phénanthrène, anthracène), pour les états excités singulets les plus bas ^1L_a et ^1L_b (notation de Platt [III,4]) le moment de transition est dirigé suivant le grand axe dans l'état ^1L_b et suivant l'axe transverse dans l'état ^1L_a , le niveau ^1L_b étant le singulet de plus basse énergie. Les "forces" des bandes $^1L_b \longleftarrow S_o$ et par conséquent les moments de transitions sont faibles.

Chaque maille de ces cristaux renferme deux molécules dont les plans sont inclinés mais dont les grands axes sont sensiblement parallèles. C'est à cette circonstance que malgré la faible valeur du moment de transition correspondant, l'énergie d'interaction et le dédoublement Davydov sont relativement élevés pour les bandes ^1L_b.

Pour des distances intermoléculaires comparables, on peut donc prévoir que lorsqu'on change de cristal, l'énergie d'activation ΔE, comme le dédoublement Davydov, doit varier dans le même sens que la force des bandes d'absorption ^1L_b des molécules correspondantes. C'est bien ce qu'on peut vérifier dans le tableau (III,2), où à coté des fréquences (en cm^{-1}) et des forces des bandes ^1L_b nous avons reporté les valeurs expérimentales en cm^{-1} du dédoublement Davydov et les valeurs que nous avons trouvé pour ΔE.

	ν (1)	f (1)	ΔE	doublet Davydov
NAPHTALENE ^1L_b	30 200	0,005	480	186 (2)
PHENANTHRENE ^1L_b	27 300	0,003	255	60 (3)
ANTHRACENE ^1L_b	26 000	0,014	1700	382 (4)

Tableau III,2

L'écart entre les valeurs de ΔE et les doublets Davydov est dû en grande partie à l'augmentation de la distance des centres des molécules quand on passe du "sandwich" au cristal. Ainsi avec nos cristaux où chaque maille renferme deux molécules dont les plans sont inclinés la distance moyenne des centres de deux molécules est de 5,5 Å .

(1) [III,4] , (2) [III,5] , (3) [III,6] , (4) [III,7]

Si les molécules devenues parallèles se recouvrent complètement, leurs centres peuvent se rapprocher jusqu'à la distance de 3,5 Å.

Si dans nos dimères, les molécules se recouvrent parfaitement, alors la transition $E' \longrightarrow E_f$ est rigoureusement interdite, mais si les molécules s'écartent légèrement du parallélisme ou du recouvrement parfait, l'énergie d'interaction par mécanisme d'échange d'excitation ne change sensiblement pas, tandis que le moment de transition du dimère, que l'on obtient par composition géométrique des moments de transition des molécules, n'est plus rigoureusement nul. C'est pourquoi, on doit prévoir de grandes variations relatives de la durée de vie de ces états métastables sans que l'énergie d'activation change.

C'est ainsi que sur des échantillons purifiés de naphtalène d'origines différentes nous avons pu mesurer pour les fluorescences retardées du solvant et du soluté des durées de vie comprises entre $0,35.10^{-3}$ s. et $1,8.10^{-3}$ s. alors qu'avec tous les échantillons nous avons obtenu la même valeur 480 cm^{-1} pour l'énergie d'activation pour les deux émissions.

Egalement, avec un échantillon monocristallin d'anthracène pur (*), l'étude de la fluorescence retardée très intense de l'anthracène et celle du naphtacène (qui n'apparaît que sur des clichés surexposés), nous a conduit à la même valeur $\Delta E = 1500\ cm^{-1}$ pour les deux émissions (Fig. III,6), identique à celle de nos échantillons précédents mais avec une durée de vie, deux fois plus longue, de l'ordre de 1,4 milliseconde.

On doit donc prévoir une infinité de pièges de durée de vie variant de façon continue suivant l'écart à la structure de dimères du cas a(Fig.I,2). Mais l'intensité qui émerge du phosphoroscope est fortement réduite quand la durée de vie τ devient plus courte que 10^{-3}s.et devient pratiquement nulle pour $\tau \leqslant 10^{-4}$s. Pour ces faibles valeurs de la durée de vie, si l'on prend deux émissions de même intensité en fin d'excitation, le rapport des flux qui émergent du phosphoroscope varie beaucoup plus rapidement que le rapport de leurs durées de vie (**). Il en résulte que les radiations

---

(*) Nous remercions les Drs. G.J. Sloan et P.Avakian du Laboratoire du Pont de Nemours qui nous ont aimablement expédié cet échantillon.

(**) Nous préciserons l'importance de cette réduction au chapitre IV, à l'occasion de l'étude des émissions de la benzophénone .

qui impressionnent la plaque photographique proviennent sélectivement des pièges de plus longue durée de vie et que la valeur de τ est liée à l'abondance des pièges dimères.

Interprétation de l'influence de la concentration du soluté sur les intensités des fluorescences directes et retardées.

Si l'état métastable est lié aux défauts du cristal, l'énergie piégiée pour une excitation fixe doit être indépendante du degré de pureté du cristal, à la condition qu'il n'y ait aucune corrélation de cause à effet entre la présence d'une molécule d'impureté et la formation d'un piège. A partir de cette hypothèse, on peut expliquer la variation lente, avec la concentration, des émissions directes et retardées du naphtalène solvant et de l'anthracène soluté.

Quand on éclaire le cristal avec des radiations qu'absorbe le solvant, la migration de l'exciton singulet se traduit par une répartition uniforme de l'exciton entre les molécules de solvant. On peut donc prévoir, aux faibles concentrations, une fluorescence directe du naphtalène, peu affectée par la capture d'une partie de l'excitation par les molécules d'anthracène, et d'une fluorescence instantanée, sinon directe, des molécules d'anthracène, proportionnelle à leur concentration, mais dont l'intensité rapportée à chaque molécule est beaucoup plus grande que pour le naphtalène: la migration de l'exciton permettant à chaque molécule de capter l'énergie d'excitation de nombreuses molécules de naphtalène, et le rendement de la fluorescence étant plus élevé pour l'anthracène que pour le naphtalène.

La diminution de la fluorescence directe du naphtalène quand la concentration c de l'anthracène augmente, n'est mesurable que pour $c \leqslant 10^{-6}$ et obéit à la loi $I_c = I_o(1+kc)^{-1}$ avec $k \simeq 6.10^4$ [111,8]. Aux concentrations inférieures à 10^{-6} les mesures d'intensité de la fluorescence directe de l'anthracène sont rendues difficiles par le recouvrement partiel des bandes de l'anthracène soluté par les bandes beaucoup plus intenses du naphtalène solvant. La proportionnalité de l'intensité de la concentration a été vérifiée pour $c \geqslant 10^{-6}$.

Les fluorescences retardées ont pour origine les excitons singulets retardés qui sont issus des pièges sous l'effet de l'agitation thermique. On peut tracer autour de chaque piège une sphère d'action dont le rayon R est la distance radiale parcourue par

un exciton au cours d'une durée égale à la durée de vie moyenne du piège dans l'état excité. On peut définir une concentration en pièges c_o pour laquelle l'ensemble des cubes inscrits dans la sphère d'action, de côté $\frac{2R}{\sqrt{3}}$, s'étend à tout le volume du cristal. Pour une concentration des pièges égale ou supérieure à c_o, toute molécule d'anthracène pourra être atteinte par l'exciton singulet né d'un piège S'il y a autant de molécules d'anthracène que de pièges, l'énergie de tous les pièges peut participer à l'excitation de l'anthracène. Si le nombre de pièges excités est plus élevé, chaque molécule d'anthracène peut être excitée et émettre plusieurs fois au cours de la durée de vie d'un piège (*), et la fluorescence retardée devient plus intense sans que la concentration en anthracène ait augmenté.

Supposons donc que le nombre de pièges, donc l'énergie piégiée, ne variant pas, nous augmentons la concentration en anthracène au-delà de c_o. L'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène ne peut augmenter puisque ces molécules peuvent déjà vider tous les pièges lorsque leur concentration atteint c_o.

L'expérience nous a montré que l'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène n'augmentait que très lentement pour des concentrations comprises entre 10^{-12} et 10^{-6}. A la précision de nos mesures de c, nous pouvons adopter pour c_o la valeur de 10^{-10}, soit $5,4.10^{11}$ molécules par cm^3. Le rayon R de la sphère d'action de l'exciton (en Å) est donné par :

$$5,4.10^{11} \cdot \frac{8\,R^3}{3\sqrt{3}} = 10^{24}$$

$$\text{soit} \quad R \simeq 10^4 \text{ Å} = 1\mu$$

La seule mesure directe de la diffusion de l'exciton singulet a été faite sur l'anthracène et a conduit à une valeur extrapolée de R voisine de 1120Å (ou $0,11\mu$) pour le cristal [111,9] .

(*) La durée de vie de l'anthracène dans son état singulet excité le plus bas est de l'ordre de 10^{-8} s. tandis que la durée de vie des pièges est de l'ordre de 3.10^{-4} s. ; une molécule d'anthracène pourrait donc vider 3.10^4 pièges; ou encore une concentration c_o d'anthracène pourrait vider une concentration c_m de pièges égale à $3.10^4\ c_o$; pour $c_o = 10^{-10}$, $c_m = 3.10^{-6}$ ce qui correspondrait à un nombre moyen de 50 mailles cristallines entre deux pièges.

Etant donné que R varie comme la racine carré de la durée de vie de la molécule excitée dans le cristal, on peut prévoir des rayons R beaucoup plus grands avec le naphtalène. On sait que la durée de vie de naphtalène en solution rigidifiée à 77°K est relativement longue de l'ordre de 10^{-6} s. (3.10^{-5} d'après la force de bande [111,10], 3.10^{-6} par la mesure directe [111,11]) tandis que la durée de vie des molécules d'anthracène en solution et dans le cristal est de l'ordre de 10^{-8} s. Des valeurs de R voisines du micron sont donc à prévoir pour l'exciton singulet du naphtalène (0,4 μ pour $\tau_o \simeq 10^{-7}$).

Des mesures indirectes consistent à étudier la diminution de l'intensité de la fluorescence directe du solvant en fonction de la concentration en soluté. Nous avons signalé que la détermination du coefficient k de la relation $I = I_o(1+kc)^{-1}$ n'est possible que pour des concentrations supérieures à 10^{-6}, donc dans des cristaux dopés où les conditions de migration de l'exciton est très différente de celle du cristal pur. La liaison entre la valeur de k et celle de R est controversée et encore ici la durée de τ_o de la molécule excitée du solvant intervient [111,9].

Pour l'anthracène dopé au naphtacène, d'après $k = 6.10^4$ et $\tau_o = 2.10^{-8}$ s. on trouverait pour R = 2500 Å; pour le naphtalène, dopé à l'anthracène, d'après $k = 2,5.10^4$ et $\tau_o = 10^{-7}$ s. on trouverait $R \simeq 1250$ Å. Ainsi la valeur calculée est pour l'anthracène deux fois plus longue que celle mesurée pour le naphtalène, trois fois plus courte que celle prévue d'après le rapport des durées de vie, et huit fois plus courte que celle que nous tirons de c_o.

Mais on peut relier R au nombre de sauts N de l'exciton entre deux molécules au cours de la durée de vie de l'état excité de la molécule du solvant, et à la distance moyenne a de deux molécules du cristal : $R = \sqrt{N}.a$. La fréquence des sauts est sensiblement égale à la différence de fréquence des composantes du doublet Davydov, soit $382.3.10^{10} = 1,15.10^{13}$ s^{-1} pour l'anthracène et $180.3.10^{10} = 5,4.10^{12}$ pour le naphtalène. En adoptant respectivement 2.10^{-8} s. et 3.10^{-6} s. pour les durées de vie de la molécule, on trouve respectivement $N = 3,3.10^5$ et $16,2.10^5$ donc, en adoptant pour a 6,2 Å pour les deux cristaux on obtient 0,35 μ pour l'anthracène et 0,78 μ pour le naphtalène. Encore ici, le calcul conduit pour le naphtalène à une valeur inférieure à 1 μ.

Entre toutes ces méthodes directes, et indirectes, on peut difficilement choisir, étant données les difficultés techniques

des premières et les nombreuses hypothèses qu'il faut introduire dans les secondes. On peut cependant en conclure que la mise en évidence de la faible variation avec la concentration de l'intensité de la fluorescence retardée de l'anthracène dissous dans le naphtalène nous a conduit à des valeurs du trajet de l'exciton du même ordre de grandeur que celles avancées par d'autres auteurs [111, 12] .

La légère augmentation avec la concentration de la fluorescence retardée du soluté peut s'expliquer par une meilleure efficacité des molécules de soluté dans la capture de l'énergie piégée quand la concentration des pièges est beaucoup plus élevée que c_o et que par suite une même molécule d'anthracène doit capter l'énergie de nombreux pièges. Mais ce gain ne porte que sur une faible fraction de l'énergie piégée, ou encore le gain par molécule d'anthracène ajoutée aux molécules de concentration c_o diminue quand la concentration augmente et le gain total ne peut que varier très lentement avec $c - c_o$ donc pratiquement avec c.

CHAPITRE IV

L'EXCITON TRIPLET DANS LA BENZOPHENONE

EMISSION ET TRANSFERT

L'EXCITON TRIPLET DANS LA BENZOPHENONE
EMIS$SION ET TRANSFERT

A - INTRODUCTION

Les cristaux de benzophénone refroidis à 77°K et éclairés en lumière de Wood, émettent une luminescence verte, de courte durée de vie, $\tau \simeq 40$ ms. Le spectre débute du côté bleu vers 22 300 cm^{-1} (448 mμ) et sur un fond continu s'étendant vers le rouge on observe une série de maxima diffus, sensiblement équidistants avec $\Delta\bar{\nu} = 800\ cm^{-1}$.

Tant par sa durée de vie que par sa composition spectrale, cette émission est très différente de celle qu'on obtient à la même température à partir de solutions étendues ($c \simeq 10^{-3}\ ML^{-1}$) avec des solvants vitreux, comme le mélange E.P.A. (éther 5 vol., pentane 5 vol., alcool 2 vol.). Sur le spectre de la solution dans le cyclohexane, on trouve la fréquence de la bande (0,0) en 23 860 cm^{-1} (419 mμ) donc nettement décalée vers le violet par rapport au spectre de la poudre et les fréquences des autres bandes pour v" = 1, 2, 3, 4, où 1715 cm^{-1} est la fréquence en cm^{-1} de l'oscillateur de valence; la structure vibrationnelle est :

$$\bar{\nu} = 23860 - 1715\ v'' + 30\ v''^2$$

A partir des états singulet et triplet de plus basse énergie de la benzophénone, on peut donner l'interprétation suivante de l'émission de ses solutions rigidifiées à 77°K. Après absorption de radiations de longueurs d'onde voisines de 340 mμ, la molécule se trouve dans son état singulet le plus bas S^* d'énergie 26 000 cm^{-1}. La transition $S^* \longleftarrow S$ correspondante est dite du type (n, π^*) c'est-à-dire qu'un électron du doublet libre de l'oxygène est passé de son orbitale n à une orbitale antiliante π^* des électrons π, attachés à la liaison CO. Cette bande est de faible intensité (f = 0,003) à cause

du recouvrement très limité de l'orbitale n localisée sur l'oxygène et de l'orbitale antiliante π^* localisée sur les atomes de carbone et d'oxygène. La conversion intersystème $S^* \longrightarrow T$, qui s'accompagne de l'inversion du spin de l'électron excité (d'où le changement de multiplicité) est beaucoup plus rapide (10^{-10} s.) que la transition $S^* \longrightarrow S$ (10^{-6} s.), tant à cause de la faible intensité de la bande $S^* \longrightarrow S$ que la faible différence des énergies des niveaux S^* et T, 1800 cm^{-1} alors que pour les niveaux correspondants des acènes nous avons trouvé des valeurs voisines de 10000 cm^{-1}; de sorte que la totalité des molécules excitées se retrouvent dans l'état triplet de plus basse énergie (24110 cm^{-1}) et que la seule luminescence observée résulte de la transition quasi-interdite $T \longrightarrow S$ qui amène les molécules de l'état T, sans énergie de vibration, jusqu'aux états vibrationnels de l'état S. La nature (n, π^*) de l'état T, où l'excitation est localisée sur le chromophore CO est confirmée par l'analyse vibrationnelle de la luminescence.

$$\bar{\nu}_{(cm^{-1})} = 24110 - 1715\, v'' + 30\, v''^2 \quad (v'' = 1,2,3,4)$$

où 1715 est la fréquence en cm^{-1} de l'oscillation de valence du carbonyle dans l'état fondamental.

Nous savons aujourd'hui, que l'exciton triplet est un exciton "localisé" dont la structure vibrationnelle de son émission ne doit pas différer sensiblement de celle de l'émission $T \longrightarrow S$ de la molécule isolée avec un écartement des composantes Davydov très faible sinon nul. Il était donc logique d'attribuer le spectre vert du cristal, si différent de celui de la molécule isolée, à un transfert d'énergie électronique par exciton triplet depuis la benzophénone jusqu'à une molécule impureté dont l'état triplet avait une énergie plus faible et une durée de vie plus grande. C'était avant même toute nouvelle étude expérimentale une preuve de l'efficacité des transferts triplet-triplet dans les cristaux moléculaires.

Cette impureté qui accompagnait tous les échantillons du commerce réputés les plus "purs", avait résisté à toutes les tentatives de purification par fusion de zones. Ainsi dans les premières mesures de transfert $T \longrightarrow T$ dans les cristaux de benzophénone dopés au naphtalène et qui ont été effectuées presque simultanément et indépendamment au Laboratoire d'Optique Moléculaire [IV, 1] et par Hochstrasser [IV, 2], ce sont des cristaux impurs de benzophénone qui ont été utilisés. A basse température une partie de l'énergie

de l'exciton triplet de la benzophénone captée par les molécules de naphtalène-accepteur, dont l'état triplet a une énergie plus faible, est réémise sous forme d'émission T ⟶ S du naphtalène, l'autre partie apparaît en entier dans l'émission verte due à l'impureté, tout comme en l'absence de naphtalène.

Un traitement chimique ayant permis à Mc Clure et Hanst [IV,3] d'éliminer cette impureté de la benzophénone; ces auteurs ont observé avec le cristal pur une émission T ⟶ S de même composition spectrale que celle de la molécule de benzophénone isolée. Après de multiples tentatives nous avons pu obtenir deux échantillons de benzophénone "pure" (Aldrich). C'est ce produit, dont la purification est complétée par environ 60 passages au four à fusion de zones que nous avons utilisé par la suite. Nous indiquerons plus loin les compositions spectrales des deux émissions T ⟶ S que nous avons pu observer avec ce produit sous forme de poudre cristalline.

On peut cependant montrer que dans le cristal impur, l'exciton triplet qui est à l'origine de la luminescence sensibilisée de l'impureté, ou du naphtalène, est celui de la benzophénone, et donc que son énergie est nettement plus élevée que celle de la limite bleue de l'émission retardée de l'impureté. Il suffit de prendre comme accepteur le triphénylène, dont l'état triplet le plus bas a une énergie de 23 750 cm^{-1}; inférieure à celle de la benzophénone pure, 24 110 cm^{-1} dans le cristal (voir paragraphe B) mais supérieure à celle de l'impureté 22 300 cm^{-1}. En solution dans l'hexane à 77°K, l'émission T ⟶ S des molécules du triphénylène est bleue et a une très longue durée de vie, 16 s. Nous opérons sur un mélange cristallisé de benzophénone impure et de triphénylène à la concentration de 10^{-3} mole/mole. Si on l'éclaire par un faisceau ultra-violet filtré par une solution alcoolique concentrée de triphénylène, on excite sélectivement la benzophénone; avec un phosphoroscope tournant à la vitesse d'un tour par seconde, on obtient uniquement l'émission bleue de longue durée de vie caractéristique de l'émission T ⟶ S du triphénylène. Ainsi l'énergie de l'exciton triplet de la benzophénone cristallisée est supérieure à celle du triplet du triphénylène, est donc très voisine de celle de l'état triplet de la molécule de benzophénone isolée.

B - PHOSPHORESCENCE DE LA BENZOPHENONE PURE CRISTALLISEE

La benzophénone est un des rares composés qui, à l'état cristallisé présente une intense émission $T \longrightarrow S$.

Pour expliquer le comportement différent de la benzophénone et des acènes, le naphtalène par exemple, on doit se reporter aux probabilités des différentes transitions depuis l'état S^* jusqu'à l'état fondamental en passant par l'état triplet [IV, 4].

Pour le naphtalène, le taux de conversion intersystème $S^* \longrightarrow T$ est faible, voisin de 10^6, la plupart des molécules passant directement de l'état S_0^* à l'état fondamental pour donner une intense fluorescence directe. Pour les molécules ayant atteint l'état T, un dixième environ sont à l'origine de l'émission $T \longrightarrow S$, la plupart se désactivant sans émission par passage à un état vibrationnel de l'état fondamental, de sorte que le rendement de la phosphorescence, de durée de vie 2,3 s., n'atteint que 0,05.

Avec la benzophénone, le taux de conversion intersystème est très élevée, en fait toutes les molécules de benzophénone excitées se retrouvent dans l'état triplet et 90% d'entr' elles sont à l'origine de l'émission $T \longrightarrow S$, 10% se désactivant sans émission de sorte que le rendement de la phosphorescence atteint 0,90 avec une durée de vie de l'état triplet de 5 ms.

Si maintenant on passe au cristal, les causes de désactivation sans émission augmentent comme dans tous les états condensés et réduisent le rendement, et dans le même rapport, la durée de vie de l'émission; on passe de 2,3 s. à 0,3 ms pour le naphtalène et de 5 ms à 0,18 ms pour le benzophénone, il en résulte un rendement pratiquement nul pour le naphtalène et voisin de 0,03 pour la benzophénone.

Si maintenant on passe à certains dérivés halogénés des acènes, comme le iodo-naphtalène, à cause de la forte interaction spin-orbite due à la présence d'un atome lourd, d'une part comme dans la benzophénone, la conversion intersystème $S^* \longrightarrow T$ est totale et, d'autre part, la probabilité de la transition $T \longrightarrow S$ est beaucoup plus élevée que pour le carbure correspondant. Il en résulte pour l'état T une durée de vie mille fois plus courte.

Seulement 30% des molécules dans l'état triplet se désactivent sans émission et on obtient donc un rendement de la phosphorescence égal à 0,70.

Nous ne connaissons pas la durée de vie de l'exciton triplet de ce cristal. Mais on peut dire que les conditions favorables pour l'étude des bandes interdites T ⟵ S dans les solutions et les cristaux sont aussi celles d'une intense émission de l'exciton. C'est ainsi qu'au cours de leur étude sur l'absorption T ⟵ S du paradibromobenzène P. Pesteil et L. Pesteil [IV,5] ont pu observer accessoirement l'émission T ⟶ S de ce cristal.

Remarque

On peut prévoir un comportement analogue avec des cristaux de dérivés dont l'état triplet le plus bas est du type (n, π^*) c'est-à-dire (cétones aromatiques, ou carbures hétérocycliques), où la conversion intersystème $S^* \longrightarrow T$ est totale et la durée de vie est courte. C'est le cas de la pyrazine : les solutions étendues n'émettent que la phosphorescence T ⟶ S de durée de vie 15 ms., tandis qu'avec les cristaux on observe à la fois la fluorescence et la phosphorescence avec une durée de vie de 10^{-5} s. mais contrairement à la benzophénone la conversion $S^* \longrightarrow T$ n'est plus totale dans le cristal et c'est une très faible partie de l'excitation que l'on retrouve dans l'émission des triplets [IV,6].

Analyse spectrale

Lorsque nous avons eu à notre disposition des cristaux ne présentant plus la phosphorescence verte caractéristique des cristaux impurs, nous avons repris sur les poudres cristallines à 77° K, l'étude de la composition spectrale et du déclin de leur luminescence [IV,7]. Les échantillons étaient prélevés en différents points d'une colonne soumise à la purification par fusion de zones après environ 60 passages.

Si grâce à un monochromateur, on limite rigoureusement la bande excitatrice autour de 365 mμ, on obtient en moins de 10 s. de pose le spectre de Mc Clure et Hanst [IV,3]. Nous le désignerons par spectre I (Fig. IV,1).

On vérifie immédiatement qu'il s'agit bien d'une phosphorescence T ⟶ S, en opérant avec un phosphoroscope type

Becquerel. Mais comme nous le montrerons par la suite, la durée de vie est relativement courte, $1,8 \times 10^{-4}$ s. Si bien que si l'on veut utiliser un phosphoroscope pour en supprimer le monochromateur et disposer ainsi d'une excitation plus puissante, on doit en définitive augmenter la durée des poses.

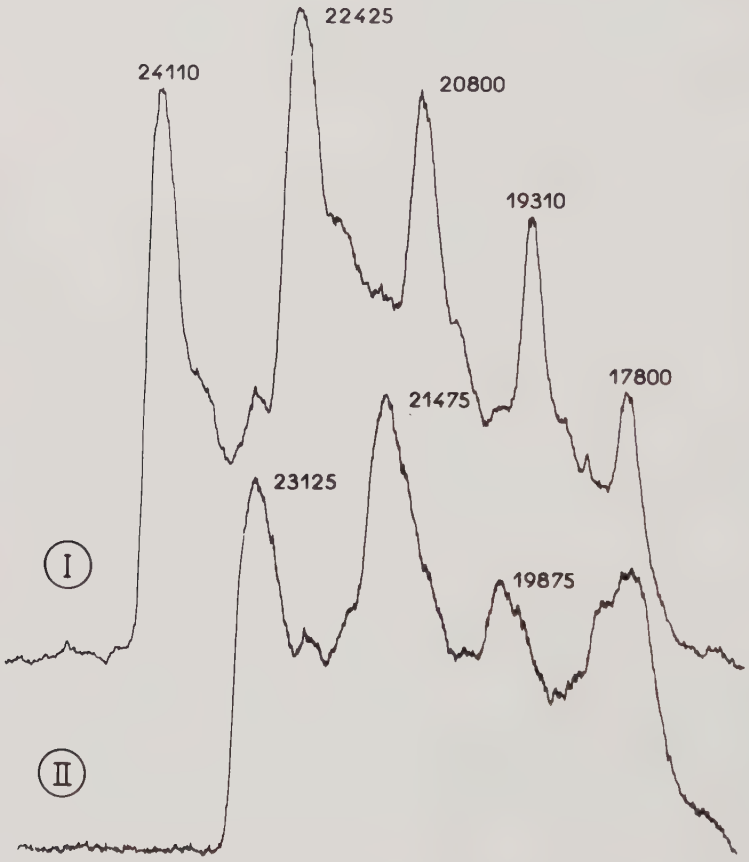


Figure IV,1

Avec des disques à quatre secteurs, tournant à 1500 t/mn, donc en utilisant les 100 éclairs par seconde d'un arc au mercure SP.500, une pose supérieure à 3 mn est maintenant nécessaire pour obtenir le spectre I. Mais on trouve alors sur le même cliché, un second spectre bleu (spectre II, Fig. IV,1) dont les bandes peuvent se déduire de celles du spectre I par un déplacement d'environ 1 000 cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde. Nous verrons que la durée de vie des radiations du spectre I est 20 fois plus courte que celle du spectre II. A travers le phosphoroscope, l'intensité du spectre I a donc été considérablement réduite par rapport à celle du spectre II et c'est pourquoi l'on peut ainsi observer simultanément ces deux émissions sans qu'elles se recouvrent, à la condition cependant, que l'on dispose d'une excitation puissante et d'un spectrographe lumineux.

2/ - Mesures des durées de vie et des intensités relatives des spectres I et II

Nous utilisons le phosphoroscope à vitesse de rotation variable à volonté et mesurable à chaque instant; la source excitatrice d'éclat constant est un arc au xénon XBO 450 filtré par un monochromateur.

Une fois découpés les secteurs dans le disque du phosphoroscope, l'éclairement moyen sur la plaque photographique où le flux E reçu par seconde ne dépend que de la loi du déclin de la phosphorescence et de la vitesse angulaire de rotation $2\pi n$. Nous avons montré (chapître II, paragraphe D) que si la décroissance est exponentielle, la courbe $\log\left(\frac{E}{n}\right)$ en fonction de $1/n$ est une droite et que la valeur p de la pente est liée à la durée de vie τ par la relation $\tau = 0,55/_p$.

Sur la figure IV,2, les courbes relatives à chacune des deux bandes 22 425 et 24 110 cm^{-1} du spectre suggèrent pour cette émission deux processus de durées différentes, $\tau_1 = 1,8 \times 10^{-4}$ s. et $\tau_2 = 1,2 \times 10^{-3}$ s.

Pour comparer les intensités I_o et I'_o que ces deux émissions atteignent après la fin de l'excitation, nous utiliserons une relation établie au chapître II, paragraphe D, à savoir que l'éclairement E reçu par la plaque photographique est donné par

$$E = I_o \frac{e^{-\alpha \frac{te}{\tau}} \left(1 - e^{-\frac{te}{\tau}}\right)^2}{te/\tau}$$

α étant un paramètre lié à la structure du disque, (ici $\alpha = 0,2$) et te étant la durée d'excitation, liée à la vitesse de rotation du disque par $te = \frac{6,3}{n}$.

Dans la partie rectiligne de la décroissance de $\log \frac{E}{n}$ en fonction de $\frac{1}{n}$ on peut donc poser :

$$\frac{E}{n} = \frac{\tau I_o}{6,3} e^{-\frac{1,26}{n\tau}} \qquad \text{ou encore}$$

$$\log \frac{E}{n} = \log \tau I_o - \frac{0,55}{n\tau} - \log 6,3$$

il en résulte que les valeurs extrapolées des ordonnées à l'origine des droites de la figure IV,2 représentent, à une même constante près,

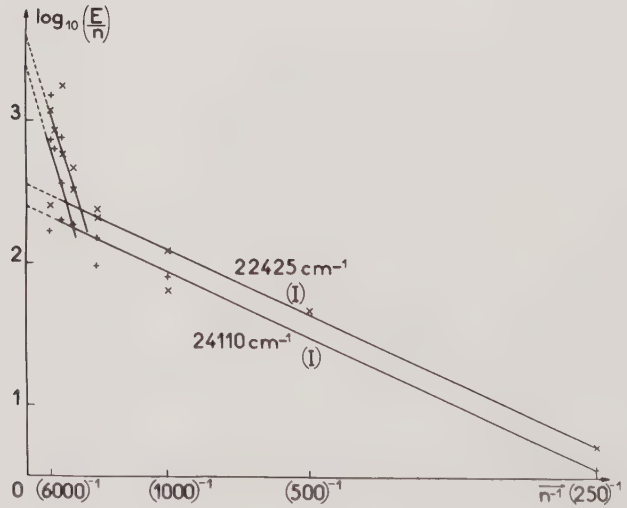


Figure IV,2

$\log \tau I_o$ et $\log \tau' I'_o$. De la différence de ces ordonnées à l'origine, on pourra déduire le rapport $\frac{\tau I_o}{\tau' I'_o}$. On trouve ici que $\log(\frac{E_o}{n}) - \log(\frac{E'_o}{n}) \simeq 1$, on en déduit que $I'_o \simeq \frac{2}{300} I_o$, c'est-à-dire que la composante lente représente moins de 1% de l'intensité totale de l'émission.

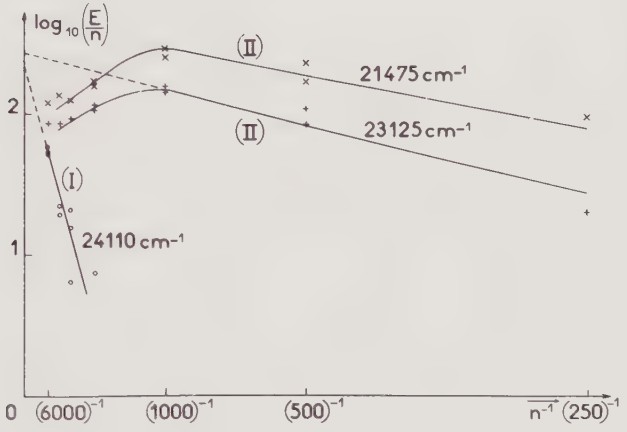


Figure IV, 3

Pour l'étude du spectre II, nous avons choisi des échantillons où ce spectre est relativement intense. Les droites de la figure IV, 3 se rapportent respectivement aux bandes de fréquences 21 475 et 23 125 cm^{-1}; on en déduit la même valeur moyenne $\tau_{II} = 2,6 \times 10^{-3}$ s. A partir du même cliché, mais en opérant sur la bande 24 110 cm^{-1} qui appartient au spectre I et qui est suffisamment détachée par rapport au spectre II, nous avons obtenu une droite que nous avons reportée sur la figure IV, 3 et qui nous a conduit à la même durée de vie $\tau_I = 1,5 \times 10^{-4}$ s. que précédemment pour la composante rapide du spectre I.

A partir des ordonnées à l'origine, on prévoit qu'en l'absence du phosphoroscope, le spectre I doit paraître 20 fois plus intense que le spectre II. C'est pourquoi Mc Clure et Hanst qui n'ont pas utilisé de phosphoroscope n'ont pas pu observer les bandes du spectre II noyées dans celles beaucoup plus intenses du spectre I.

L'intensité du spectre II est très variable d'un échantillon à l'autre; en particulier, pour des échantillons correspondant à certaines parties monocristallines de l'extrémité de la colonne, le spectre II a pratiquement disparu. En fondant ces mêmes échantillons puis en les trempant dans l'azote liquide, on obtient des spectres II de forte intensité de sorte que si l'on utilise un phosphoroscope dont la vitesse de rotation est inférieure à 1500 t/mn et si l'on ne prolonge pas suffisamment la pose, l'émission obtenue se réduit au spectre II . C'est pourquoi Gaevskii, Roskolodko, Faidysh [IV,8] qui n'opéraient que sur des échantillons fortement trempés avaient conclu que la totalité de l'échantillon appartenait à une forme "vitreuse".

En l'absence de phosphoroscope, les bandes du spectre II constituent autant d'épaulements pour les fortes bandes du spectre I (Fig. IV,1) et leur interprétation devient délicate. Pour Mc Clure et Hanst, il s'agit de bandes vibrationnelles de faible intensité d'un spectre unique, mais contrairement aux bandes intenses du spectre I, leurs fréquences ne peuvent être reliées aux oscillations de la molécule.

Comme ils étudiaient un échantillon non trempé Gaevskii et Faidysh [IV,9] n'y ont pas reconnu le spectre II de leur forme "vitreuse" et ils ont attribué ces épaulements à l'émission d'une nouvelle impureté non identifiée.

3/ - Interprétation

Nous avons cherché l'origine du spectre II dans le polymorphisme de la benzophénone. Si l'on refroidit au-dessous de 48°C de la benzophénone pure liquide, on observe sans difficulté une surfusion qui peut atteindre plusieurs heures à la température du Laboratoire. Ce phénomène a permis la découverte d'un polymorphisme dû à la monotropie, c'est-à-dire à la formation des cristaux d'une forme métastable, ici de quatre formes monotropes, dont les températures de fusion sont respectivement égales à 19°, 26°, 46°, et 48,10°C [IV,10]. La stabilité de ces formes diminue avec leur température de fusion de sorte qu'une forme métastable mise au contact d'un germe d'une forme plus stable se transforme immédiatement.

On peut dans le tube à fusion de zones, où la solidification se fait lentement au contact du solide, obtenir des parties monocristallines dont la phosphorescence se réduit au spectre I. Mais ces

cristaux de benzophénone pure, qui fondent à 48°10 C sont beaucoup plus friables que ceux obtenus avec la benzophénone "impure" et qui fondent à 0°,2 au-dessous.

Les solides obtenus à partir de liquides surfondus ou en versant la benzophénone surfondue dans l'azote liquide sont évidement polycristallins. On y excite à la fois les spectres I et II, ce dernier nettement plus intense avec les échantillons trempés.

On peut attribuer le spectre I à l'exciton d'un cristal parfait de benzophénone et le spectre II aux molécules dont l'énergie de l'état triplet est diminuée par les "défauts". Mais comme l'énergie et la durée de vie ont une valeur bien définie, il faut trouver un défaut commun pour toutes ces molécules. Nous avons admis que ces molécules constituent des ilôts, résidus d'une des formes métastables dont la transformation n'a pas été complète. Leur énergie dans l'état triplet étant plus faible que celle de l'exciton, elles piègent par transfert $T \longrightarrow T$ une partie de l'énergie de l'exciton et leur luminescence est intense alors qu'on peut négliger leur absorption. Au paragraphe C, en prenant le naphtalène comme accepteur, nous montrons que ces transferts $T \longrightarrow T$ sont efficaces. On doit donc prévoir qu'avec une faible concentration de défauts, non décelable par les rayons X, on puisse obtenir une luminescence d'intensité comparable à celle du donneur.

La durée de vie des molécules du défaut, $2{,}6 \times 10^{-3}$ s. est plus élevée que celle de l'exciton, $1{,}8 \times 10^{-4}$ s. donc plus proche de la molécule isolée, 5×10^{-3} s., c'est une propriété générale des molécules pièges car des causes de désactivation, liées aux transferts sont supprimées.

Il est plus difficile d'expliquer par le polymorphisme la différence d'énergie $1000\,cm^{-1}$ des triplets I et II. L'énergie électronique du triplet de la benzophénone dans un solvant non polaire, le cyclohexane, est égale à $23860\ cm^{-1}$ tandis qu'elle atteint $24250\ cm^{-1}$ dans les solvants polaires (alcool, éther, E.P.A.). Cet effet hypsochrome est caractéristique des bandes, (n, π^*). Une liaison hydrogène sur l'oxygène du carbonyle diminue l'énergie d'un électron du doublet libre de cet atome dans l'état normal mais reste sans effet sur le même électron passé dans l'orbitale π^* donc dans l'état excité. Si aucun effet de solvant polaire ne se produisait dans le cristal on devrait trouver l'énergie du triplet de l'exciton à plusieurs centaines de cm^{-1} au-dessous de celle du triplet de la

molécule isolée. C'est une valeur courante du terme D dans la théorie de Davydov (voir chapitre I). Pour le naphtalène par exemple on passe pour la bande $S^* \leftarrow S$ de 31 750 en solution à 31 500 pour le cristal. Puisque l'énergie de l'exciton de la benzophénone, supérieure à celle de la molécule isolée devient comparable à celle des solutions polaires (24100 cm^{-1}), on doit évaluer à près de 1 000 cm^{-1}, l'effet hypsochrome des dipôles des molécules voisines. La bande (0,0) du spectre II est très voisine de celle qu'on devrait attendre d'une molécule de benzophénone, si par suite de son orientation dans la maille, l'atome d'oxygène restait éloigné des charges positives des carbonyles des molécules voisines.

C - TRANSFERTS T ⟶ T BENZOPHENONE-NAPHTALENE

1/ - Introduction

C'est avec le couple benzophénone (donneur) - naphtalène (accepteur) que Ermolaev et Térénin ont démontré l'existence des transferts triplet-triplet dans les solutions rigidifiées à 77°K [IV,11]. Etant données les énergies respectives des états excités des molécules de donneur et d'accepteur (Fig. IV,4) on voit qu'avec un arc au mercure filtré par un verre de Wood on peut, grâce à la forte raie 365 mμ (27 400 cm^{-1}) porter les molécules de benzophénone dans leur état singulet excité S^* le plus bas, d'où par une conversion intersystème, elles passent toutes dans l'état triplet. Si donc on observe une émission $T \longrightarrow S$ du naphtalène, elle ne peut résulter que du transfert $T_D \longrightarrow T_A$ pour lesquels la condition $T_D > T_A$ se trouve réalisée. En opérant sur les solutions alcooliques à 77°K de différentes concentrations en naphtalène, on peut de la variation du rendement de la phosphorescence de la benzophénone tirer la concentration critique C_o de l'accepteur qui réduit de moitié la durée de vie du donneur, c'est-à-dire qui rend égales les probabilités de transfert et d'émission pour une molécule de benzophénone dans l'état triplet. On en déduit un rayon d'action $R_o = 9$ Å qui se réduit très sensiblement à la distance des centres de deux molécules au contact. La concentration C_o en naphtalène atteint 0,6 ML^{-1}; elle est alors 30 à 100 fois supérieure à celle de la benzophénone.

Dans le cristal de benzophénone dopé au naphtalène s'il existe un exciton triplet, c'est-à-dire, si l'énergie d'excitation d'une molécule de benzophénone peut effectuer de nombreux sauts entre molécules pendant la durée de vie relativement longue de

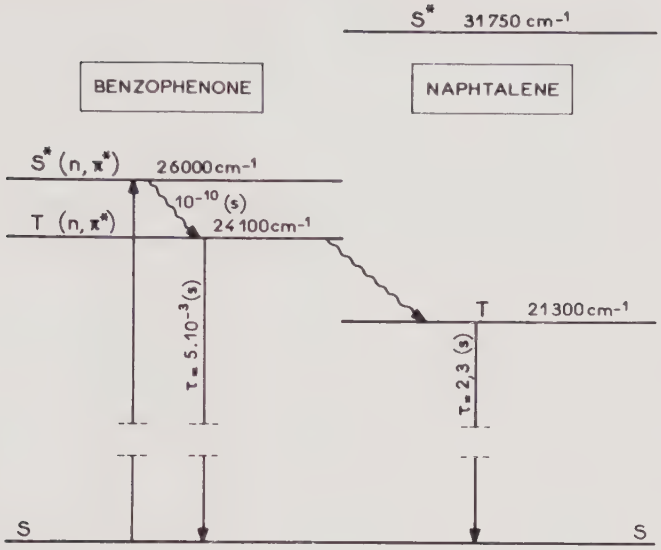


Figure IV, 4

l'état triplet, on doit prévoir une plus grande efficacité des transferts benzophénone-naphtalène et donc aux faibles concentrations en naphtalène, une forte extinction du triplet donneur et une intense émission du triplet accepteur. L'étude des cristaux de benzophénone dopés au naphtalène que nous rapportons ici et qui fait suite à des travaux antérieurs effectués au Laboratoire nous a permis de préciser l'importance de ces transferts; celle relative aux cristaux de naphtalène dopés en benzophénone nous a permis de préciser l'origine de la finesse des bandes de la phosphorescence du naphtalène.

2/ - Méthode expérimentale

Etant donnée la longue durée de vie du triplet du naphtalène (2,3 s.) comparée à celle de l'exciton triplet de la benzophénone $1,8 \times 10^{-4}$ s., à celle $2,6 \times 10^{-3}$ s. des défauts ou celle de l'impureté verte 40×10^{-3} s., on peut en choisissant conve-

nablement la vitesse de rotation du phosphoroscope et les durées relatives d'excitation et d'observation, éliminer la luminescence du donneur sans réduire notablement celle de l'accepteur.

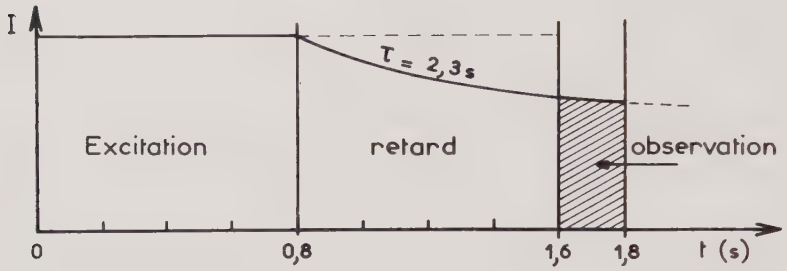


Figure IV,5

La vitesse de rotation du disque a été ramenée à 7,5 tours/minute; sur le schéma de la Figure (IV,5) nous avons reporté les durées de l'excitation (0,8 s.) de l'observation (0,2 s.) et du temps mort (0,8 s.) entre la fin de l'excitation et le début de l'observation. Comme à chaque excitation on utilise 80 éclairs d'une lampe SP.500 modulée à 100 éclairs par seconde, on peut considérer qu'au cours de chaque période d'excitation le cristal reçoit la même énergie. A la vitesse de 7,5 t/mn, on élimine toute l'émission due à la benzophénone malgré la longue durée du temps mort, l'intensité de la luminescence du naphtalène qui sort du phosphoroscope au début de chaque observation n'est réduite que d'un tiers.

Nous avons d'abord utilisé la benzophénone impure et retrouvé pour les faibles concentrations en naphtalène les résultats publiés antérieurement [IV,1] . Avec la benzophénone pure Aldrich, nous avons repris une étude systématique de l'intensité de la phosphorescence du naphtalène pour de nombreux mélanges de compositions très variables. Les résultats que nous rapportons ici sont ceux obtenus en utilisant de la benzophénone pure; ils ne diffèrent de ceux obtenus en utilisant la benzophénone impure que pour les cristaux dopés, c'est-à-dire pour de faibles concentrations en naphtalène, ou de faibles concentrations en benzophénone.

Les mélanges de poudres cristallines de compositions déterminées, d'abord fondus, sont trempés dans l'azote liquide pour assurer une meilleur homogénéité de l'échantillon solide : ce refroidissement est également nécessaire pour obtenir des solutions avec les mélanges voisins de la composition de l'eutectique qui titre 86,3% de benzophénone (voir Fig. IV,6 la courbe de solidification du mélange naphtalène-benzophénone d'après Kurnakow et Efermow [IV,12]).

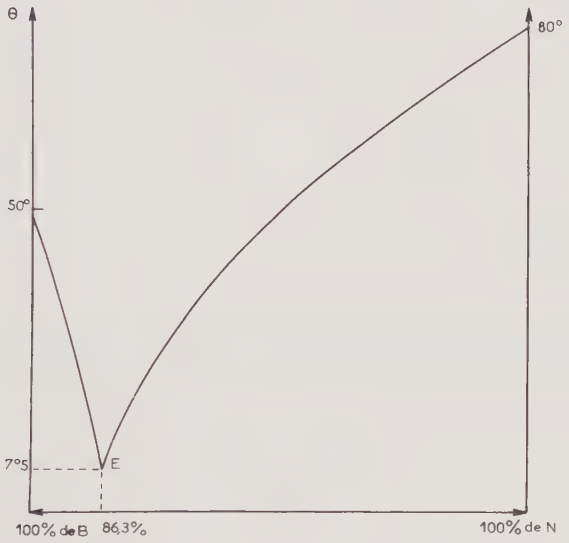


Figure IV,6

Dans toutes les mesures rapportées ici, on limite le spectre d'excitation aux radiations ultra-violettes d'un arc au mercure filtré par un verre de Wood, et qui sont absorbées seulement par la benzophénone. Si l'on supprime le disque du phosphoroscope et si grâce à un excellent monochromateur, on limite l'excitation à une bande étroite de 100 Å autour de 3 400 Å, en opérant sur la bande (0,0) du spectre de phosphorescence de la benzophénone, on peut

mesurer l'intensité de la luminescence de la benzophénone sans être gêné par la phosphorescence plus verte du naphtalène, à la condition cependant que la concentration en benzophénone reste supérieure à 10%.

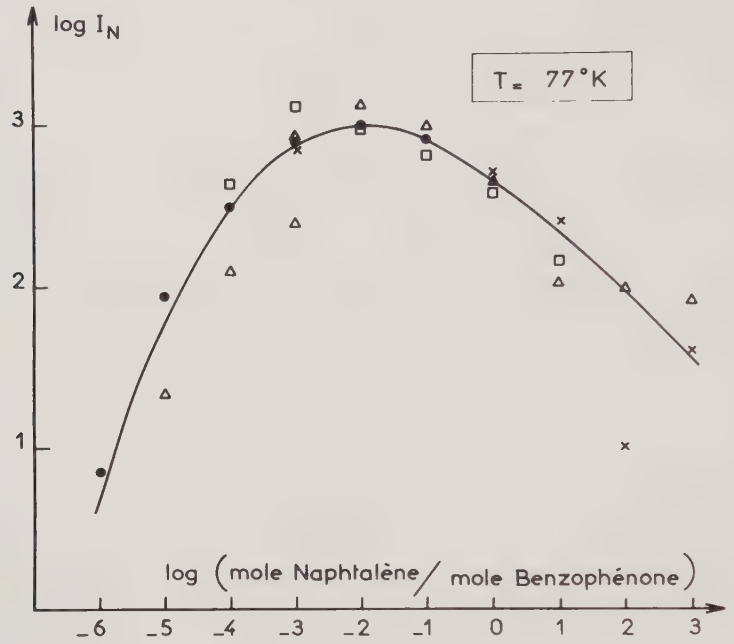


Figure IV,7

Sur les courbes des figures (IV,7) et (IV,8) nous avons reporté l'ensemble de nos mesures; elles traduisent les variations d'intensités relatives de chacune des phosphorescences, naphtalène ou benzophénone quand le rapport N/B du nombre de mole de naphtalène au nombre de mole de benzophénone varie dans un grand intervalle (10^{-6}, 10^{3}).

Notre interprétation se limitera aux deux cas extrêmes des cristaux dopés. Pour les mélanges intermédiaires l'absorption par les molécules de benzophénone n'est ni constante comme pour les faibles valeurs de N, ni proportionnelle à B comme pour les fortes valeurs de N, et il est difficile d'interpréter les

les variations d'intensités des émissions lorsque la loi de variation de l'excitation avec la concentration n'est pas connue.

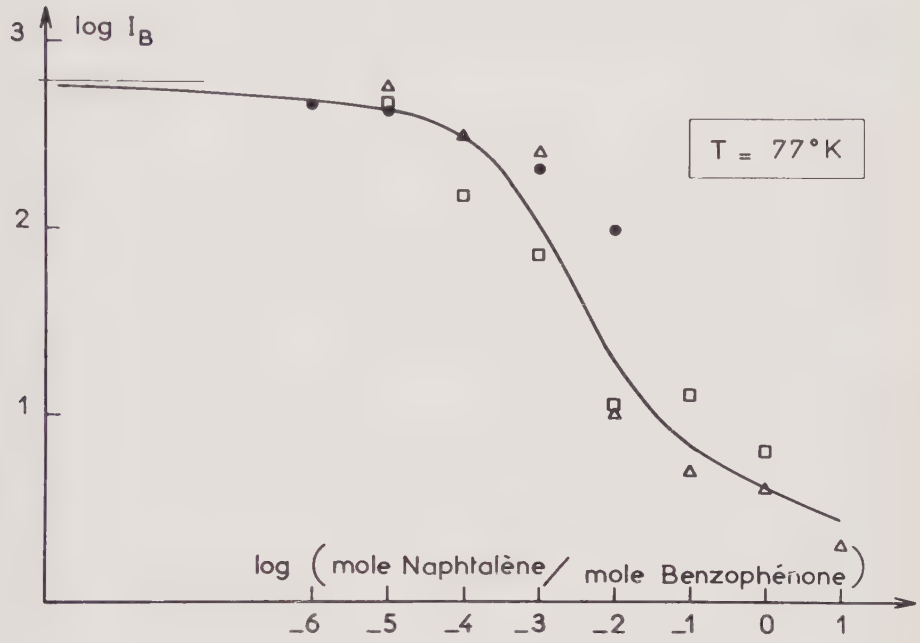


Figure IV,8

3/ - Cristaux de benzophénone dopés au naphtalène

A partir des courbes de variations de I_N et de I_B reportées sur les figures IV,7 et IV,8 on peut tracer une nouvelle courbe en portant en abscisse $\log \frac{N}{B}$ et en ordonnées $\log(\frac{I_N}{I_B} \times \frac{1}{C_N})$ en caractérisant les mélanges par $C_N = \frac{N}{N+B}$ qui pour de faibles valeurs de N se confond avec $\frac{N}{B}$.

Cette nouvelle courbe (Fig.IV,9) présente un palier horizontal jusqu'à $\frac{N}{B} = 10^{-3}$. On peut montrer que l'existence du palier s'interprête facilement en admettant que pour de $\frac{N}{B}$ suffisamment faibles les transferts benzophénone-naphtalène sont proportionnels à la concentration en naphtalène.

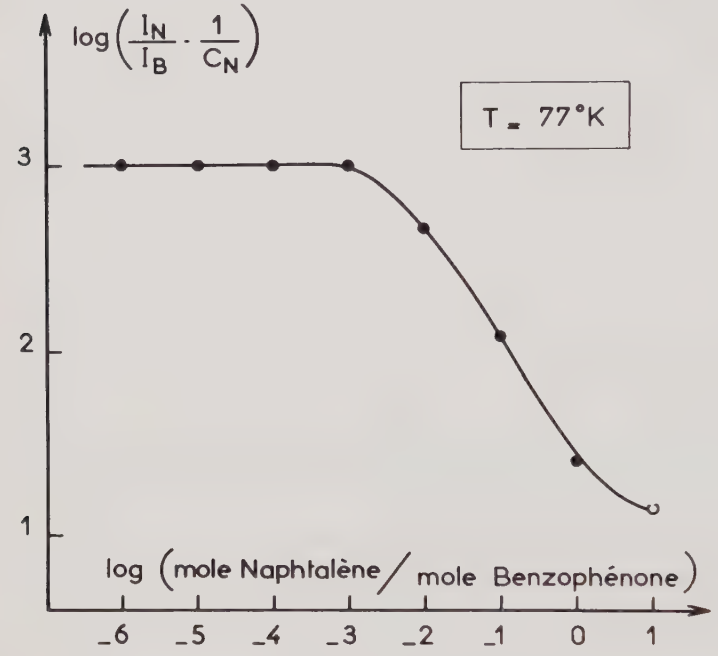


Figure IV,9

Soient αk_o et $(1-\alpha)k_o$ les probabilités de transitions non radiatives et radiatives $T \longrightarrow S$ relatives à la benzophénone, k_t la probabilité de transfert $T_B \longrightarrow T_N$ (Fig.IV,10). Soient n_o le nombre de molécules de benzophénone dans leur état triplet à la fin de l'excitation, et n à l'instant t. Le nombre dn de molécules de benzophénone qui se désactivent pendant l'intervalle de temps t et t + dt est donné par :

$$-dn = n(k_o + k_t)\,dt$$

et $$n = n_o \exp\left[-(k_o + k_t)\,t\right].$$

Le flux de phosphorescence de la benzophénone émis pendant l'intervalle de temps (t, t+dt) est donné par :

$$dI_B = \alpha k_o \, n \, dt$$

et le flux total pour une durée d'observation longue devant la durée de vie

$$I_B = \frac{\alpha \, k_o \, n_o}{k_o + k_t}$$

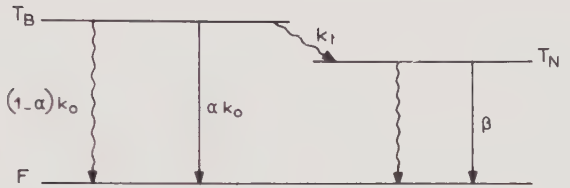


Figure IV,10

Mais si k_o est une constante, k_t dépend de la concentration en naphtalène. Aux faibles concentrations de naphtalène, la probabilité d'excitation par transfert est la même pour toutes les molécules de naphtalène; on peut poser $k_t = k_o \, \gamma \, c$

d'où $$I_B = \frac{\alpha \, n_o}{1 + \gamma c}$$

Si on désigne par β la probabilité de transition radiative du triplet du naphtalène, entre t et t+ dt, le flux I_N émis est donné par :

$$dI_N = \beta \, . \, k_t \, n \, dt$$

et le flux total, pour une durée d'observation longue devant la durée de vie :

$$I_N = \beta \, n_o \, \frac{k_t/k_o}{1 + k_t/k_o} = \beta \, n_o \, \frac{\gamma c}{1 + \gamma c}$$

d'où enfin :

$$\frac{I_N}{I_B} \times \frac{1}{C_N} = \beta \frac{\gamma}{\alpha} = Cte$$

Ainsi dans l'intervalle de concentration où la courbe $\log \left(\frac{I_N}{I_B} \cdot \frac{1}{C_N}\right)$ se réduit à une droite horizontale, on vérifie bien que les transferts benzophénone-naphtalène sont proportionnels à la concentration en naphtalène. C'est donc que les sphères d'action des molécules de naphtalène n'empiètent pas les unes sur les autres. On peut déterminer la longueur de diffusion radiale de l'exciton triplet en écrivant que pour la concentration correspondant à $\frac{N}{B} = 10^{-3}$ (l'extrémité du palier), au mieux les cubes inscrits s'étendent à tout le cristal. Si Ro est le rayon de ces sphères, le cube inscrit a pour côté $\frac{2Ro}{\sqrt{3}}$ et pour volume $\frac{8Ro^3}{3\sqrt{3}}$; mais 1 cm^3 ou 1,1g de benzophénone renferme $\frac{6 \times 10^{23} \times 1,1 \times 10^{-3}}{182}$ molécule de naphtalène et du même nombre de ces cubes on en tire Ro = 56 Å.

On peut en déduire le nombre moyen de sauts $\mathcal{N}$ de l'exciton au cours de la durée de vie, à partir de $R = \sqrt{\mathcal{N}}.d$ où d est la distance des centres de deux molécules voisines de benzophénone. Cette distance d tirée de la densité du cristal et de la masse de la molécule est égale à 6,5 Å. On trouve alors $\mathcal{N} = 74$.

Posons encore que la différence des fréquences des multiplets Davydov est égale à la fréquence des sauts. A partir du nombre de sauts obtenu 74, pour une durée de vie de $1,8 \times 10^{-4}$ s. on trouve pour la fréquence des sauts 4.10^5 et donc pour la largeur du multiplet Davydov en cm^{-1} $1,3 \times 10^{-5}$. On ne peut espérer observer le dédoublement. Rappelons qu'aucun dédoublement Davydov n'a été observé avec des cristaux comme les dérivés dihalogénés du benzène [IV,5] et [IV,13] où la conversion intersystème et la durée de vie dans l'état triplet sont plus proches de celles de la benzophénone que de celles du naphtalène qui est le seul cristal où on a effectivement mesuré le doublet Davydov pour l'exciton triplet [IV,14].

Etude à la température ordinaire

Avec les échantillons de benzophénone pure, trempés ou non, mais dans tous les cas étudiés à la température ordinaire, l'émission $T \longrightarrow S$ dont les bandes sont sensiblement plus larges qu'à 77°K, ne franchit plus le second disque du phosphoroscope, ce qui suppose que sa durée de vie est inférieure à 10^{-5} s. En opérant avec des cristaux dopés au naphtalène, avec des excitations très sélectives (310 ou 340 mμ) pour obtenir des spectres de luminescence très purs, en l'absence de phosphoroscope, on n'obtient jamais la phosphorescence du naphtalène.

Mais si nous éclairons par 310 mμ un cristal de durène (*) dopé au naphtalène, nous obtenons à la température ordinaire les émissions $S^* \longrightarrow S$ et $T \longrightarrow S$ de la molécule de naphtalène, avec pour cette dernière une durée de vie 2,3 s. (Ici, l'exciton singulet du durène porte les molécules de naphtalène dans un état S^*, d'où les deux émissions $S^* \longrightarrow S$ et $T \longrightarrow S$, après conversion intersystème d'une partie des molécules du naphtalène dans l'état S^*). Ainsi la disparition à chaud du spectre $T \longrightarrow S$ du naphtalène dans l'émission de la benzophénone n'est pas due à la désactivation sans émission du triplet du naphtalène mais à l'arrêt de la migration de l'exciton triplet de la benzophénone cristallisée lorsque la durée de vie devient inférieure à la durée des sauts intermoléculaires. Si nous adoptons la même fréquence des sauts qu'à basse température, il a donc suffi pour supprimer les transferts que la durée de vie de la benzophénone devienne inférieure à 2×10^{-6} s.

4/ - Cristaux de naphtalène dopés à la benzophénone

La phosphorescence du naphtalène qui ne paraît pas dans l'émission des cristaux purs éclairés en lumière ultra-violette de longueur d'onde inférieure à 320 mμ peut être obtenue si l'on ajoute quelques millièmes de benzophénone [IV,16] et elle persiste

---

(*) C'est parce que les molécules de naphtalène sont orientées toutes parallèles dans les sites d'un monocristal de durène qu'on a pu pour la première fois, vérifier par la résonance électronique le paramagnétisme des molécules portées dans l'état triplet [IV,15].

si on limite l'excitation à la lumière de Wood. En absence de verre de Wood, on obtient la fluorescence directe du naphtalène.

L'attribution de cette phosphorescence à des molécules et non à l'exciton triplet est basée :

1/ - sur la fréquence de sa bande (0,0) qui pratiquement est celle des molécules isolées dans les solvants vitreux ou cristallisés, benzophénone comprise.

2/ - Sur sa durée de vie qui est du même ordre de grandeur que celle des molécules de naphtalène en solution soit 2,3 s. alors que la durée de vie de l'exciton triplet que nous avons obtenue de façon indirecte (voir chapitre V) est inférieure à 10^{-3} s.

3/ - Enfin sa disparition dans les cristaux purs excités en ultra-violet.

Ainsi une molécule de naphtalène portée dans l'état triplet par transfert T ⟶ T à partir d'une molécule de benzophénone voisine peut émettre un rayonnement identique, comme durée de vie et composition spectrale à celui d'une molécule en solution rigidifiée. Au contraire les molécules d'un cristal pur portées dans l'état triplet à partir de l'exciton singulet, puis par conversion intersystème, donnent naissance à un exciton triplet dont la migration accélère la désactivation sans émission, par analogie avec les solutions concentrées de colorants où les transferts se traduisent à la fois par une dépolarisation et une extinction de la fluorescence [IV,17] ; dans les cristaux, la migration de l'exciton triplet s'accompagnera également d'une émission de fluorescence retardée.

L'explication la plus simple est d'admettre que les molécules de benzophénone isolent dans le réseau cristallin la molécule de naphtalène voisine qu'elles peuvent exciter par transfert. Nous allons étudier la conséquence d'un tel environnement sur la finesse des bandes.

5/ - Finesse des bandes de l'émission T ⟶ S du naphtalène

Les premiers spectres de luminescence S* ⟶ S et T ⟶ S bien structurés des composés aromatiques ont été obtenus dans les solutions vitreuses rigidifiées [IV,18] . On augmente considérablement la finesse des bandes en utilisant comme solvant un alcane

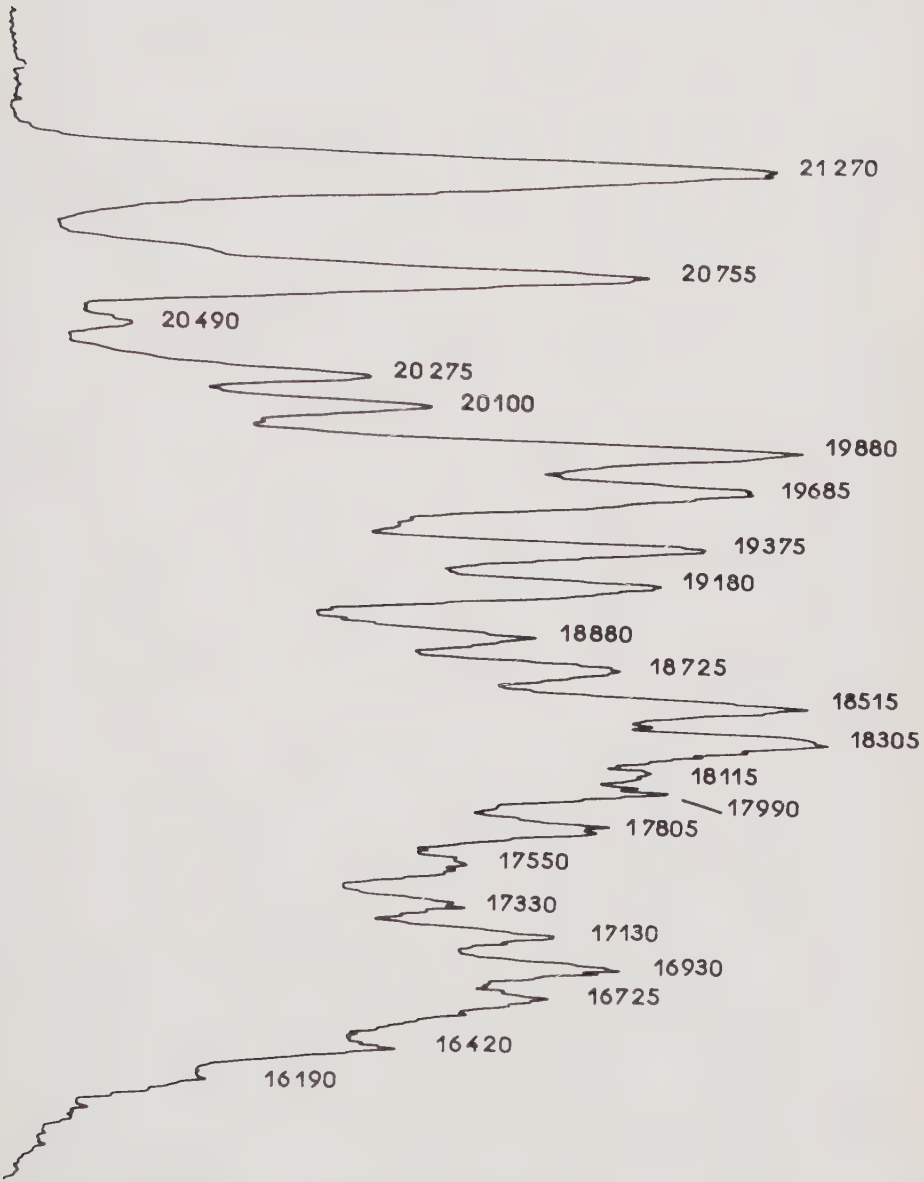

21270
20755
20490
20275
20100
19880
19685
19375
19180
18880
18725
18515
18305
18115
17990
17805
17550
17330
17130
16930
16725
16420
16190
T ⟶ S Naphtalène dans Benzophénone 77°K

Figure IV, 11

21 240
20 740
19870
19670
19380
19170
18300
16920
A
B
C
T ⟶ S du naphtalène à 77°K :
A - à partir du mélange naphtalène+benzophénone dans le pentane-n excité par 365 mμ .
B - naphtalène en solution dans l'E.P.A. excité par 313 mμ .
C - à partir du mélange naphtalène+benzophénone dans le pentane-n excité par 313 mμ .

Figure IV, 12

convenablement choisi (Shpolsky [IV,19]). L'exemple le plus démonstratif est sans aucun doute celui des solutions hexaniques de benzène [IV,20].

La nécessité d'employer des alcanes à nombre de carbones plus élevé à mesure que la longueur de la molécule à dissoudre augmente, est à l'origine de la théorie des sites; une molécule de soluté vient remplacer une molécule de solvant sans que soit perturbé l'environnement et partant l'énergie électronique de toutes les molécules de soluté.

Les spectres de phosphorescence du naphtalène excité par transfert T ⟶ T dans les cristaux de benzophénone dopés, sont formés de bandes remarquablement fines (Fig. IV,11) aussi fines que celles des spectres T ⟶ S des solutions dans le pentane-normal. On peut donc admettre que dans le cristal de benzophénone, comme dans le cristal de pentane-normal, les molécules de naphtalène y remplacent une molécule de solvant sans perturber l'environnement. Cet environnement privilégié des molécules de naphtalène au contact des molécules de benzophénone doit se retrouver dans tous nos mélanges cristallisés puisque la finesse des bandes de la phosphorescence du naphtalène est conservée, quoique à un moindre degré, si on l'éclaire en lumière de Wood.

Cet environnement ne se retrouve pas dans une solution de pentane-normal, cristallisée à 77°K renfermant 10^{-2} ML^{-1} de benzophénone et $10^{-1}ML^{-1}$ de naphtalène. En excitant par 365 mμ l'émission du naphtalène est uniquement due aux transferts T ⟶ T depuis les molécules de la benzophénone voisines excitées; les bandes y sont aussi larges (spectre A de la figure IV,12) que par excitation directe, par 313 mμ, d'une solution vitreuse de naphtalène pur dans l'E.P.A. (spectre B). Ainsi donc lorsqu'une molécule de naphtalène et une molécule de benzophénone isolées dans le cristal de pentane-normal sont au contact, le transfert d'énergie électronique a lieu mais l'environnement d'une molécule de naphtalène au contact d'une molécule de benzophénone ne se conserve pas dans tout le cristal. On retrouve les bandes fines de molécules de naphtalène si on excite le mélange cristallisé par 313 mμ (spectre C de la figure IV,12), il s'agit ici de l'émission des molécules excitées directement et dont l'environnement dû uniquement aux molécules de pentane n'est pas perturbé.

Dans les mélanges cristallisés pauvres en benzophénone puisque les bandes du naphtalène dues aux transferts T⟶T

benzophénone-naphtalène sont encore fines, il faut supposer un environnement privilégié des molécules de naphtalène qui émettent, c'est-à-dire celles en contact avec une molécule de benzophénone. Le plus probable est celui d'un emprisonnement d'une molécule de naphtalène entre deux molécules de benzophénone les trois molécules ayant leurs plans parallèles. Dans cette hypothèse qui a l'avantage de n'utiliser qu'un minimum de molécules de benzophénone, on peut expliquer d'une part la finesse des bandes de l'émission du naphtalène due aux transferts, d'autre part l'analogie, quant à la fréquence de la bande (0,0) et à la durée de vie avec l'émission de la molécule de naphtalène isolée dans le pentane-normal.

CHAPITRE V

ANNIHILATION DES EXCITONS TRIPLETS ET FLUORESCENCE RETARDEE

ANNIHILATION DES EXCITONS TRIPLETS ET FLUORESCENCE RETARDEE

A - INTRODUCTION

La découverte et l'étude de la fluorescence retardée dans les solutions fluides et vitreuses a rendu familier le mécanisme d'annihilation de l'énergie électronique de deux molécules dans l'état triplet qui viennent au contact et qui porte l'une d'elles dans l'état singulet excité. La fluorescence retardée disparaît dans les solutions cristallisées d'alcanes à 77°K où les molécules d'acènes sont isolées dans des sites du cristal mais peut y être observée si on a ajouté au solvant 1% de benzène : on y forme des agglomérats, concentrés en acènes dans lesquels les molécules sont réparties au hasard comme dans une solution vitreuse [V, 1] .

C'est principalement l'obtention de la fluorescence bleue d'un cristal d'anthracène éclairé par la raie rouge d'un laser à rubis qui a suggéré l'annihilation de deux excitons triplets, dont la migration favorise la présence simultanée dans deux molécules voisines.

Mais avec le laser déclenché on obtient, outre la fluorescence retardée, une fluorescence de courte durée de vie, qu'on interprête par une excitation biphotonique d'une même molécule et une fluorescence différée, de plus longue durée de vie, peut-être due à une photoïonisation.

En utilisant le spectre continu d'un arc au xénon, P. Avakian et coll. [V, 2] ont vérifié que le spectre d'excitation de la fluorescence retardée était l'image-miroir du spectre d'émission $T \longrightarrow S$ de la molécule isolée. Avec nos détecteurs de grande sensibilité nous avons pu utiliser comme radiations excitatrices les raies visibles du mercure lorsqu'elles coïncident avec une bande intense de la transition interdite $T \longleftarrow S$.

L'absence d'émission $T \longrightarrow S$ dans les cristaux d'acènes purs résulte d'une importante désactivation sans émission de l'état triplet par conversion interne, d'un tout autre ordre de grandeur

que dans la molécule isolée; corrélativement la durée de vie est 10^4 fois plus faible dans le cristal que dans la solution rigidifiée.

Dans les cristaux de naphtalène, la présence d'un doublet Davydov en absorption $T \longleftarrow S$ ($10\ cm^{-1}$ pour la bande (0,0)) [V, 3] confirme la migration de l'exciton triplet. On peut donc prévoir qu'avant leur désactivation sans émission, deux triplets voisins pourront donner naissance à un exciton singulet retardé. En l'absence de mesures précises sur la structure de la bande interdite $T \longleftarrow S$ des autres cristaux, nous ignorons si la largeur du doublet Davydov y sera mesurable. Nous admettrons cependant que l'exciton triplet s'y propage, comme nous avons pu le vérifier dans le cas de la benzophénone.

Nous montrerons que l'intensité de la fluorescence retardée varie comme le carré de l'énergie d'excitation, ce qui est spécifique d'un mécanisme à deux photons. Cependant, nos courbes expérimentales de la décroissance avec le temps de l'intensité de la fluorescence retardée restent exponentielles, ce qui donne un sens aux durées de vie que nous en avons déduites.

Dans l'équation différentielle qui traduit la décroissance avec le temps du nombre n de molécules dans l'état triplet:

$$-\frac{dn}{dt} = \beta n + \gamma n^2$$

le taux β des désactivations sans émission (monomoléculaires) est beaucoup plus élevé que celui γ des émissions de fluorescence retardée (bimoléculaires). Si n_o est le nombre des molécules portées dans l'état triplet à la fin de l'excitation, prise pour origine des temps, leur nombre n à l'instant t est donné par :

$$n = n_o \left\{ 1 + \frac{\gamma}{\beta} n_o \left[1 - \exp(-\beta t) \right]^{-1} \right\} \exp(-\beta t)$$

et lorsque $t > \frac{1}{\beta}$ on peut poser :

$$n = n_o \left(1 + \frac{\gamma n_o}{\beta}\right) \exp(-\beta t).$$

Cette approximation est d'autant meilleure que γn_o^2 est petit devant βn_o, c'est-à-dire, que la désactivation par annihilation de deux triplets est négligeable devant la désactivation par conversion

interne T $\longrightarrow$ S. C'est le cas des faibles concentrations initiales n_o en triplet que nous obtenons lorsque nous éclairons nos poudres cristallines avec les raies visibles de l'arc au mercure SP.500, ou au xénon 450 W pour les exciter par absorption dans la bande interdite T $\longleftarrow$ S. Ces conditions ne sont pas réalisées dans les quelques millisecondes qui suivent la fin de l'éclair d'un laser à rubis déclenché, et ce n'est qu'au bout de 20 ms que la décroissance est exponentielle [V, 4]. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces mesures à propos de l'anthracène.

Dans notre phosphoroscope tournant à 6 000 t/mn, le temps mort est égal à 2×10^{-4} s.; il est du même ordre de grandeur que la durée de vie de la fluorescence retardée. A partir de l'instant où le faisceau luminenescent atteint le spectroscope, la variation avec le temps, du nombre n de molécules excitées est exponentielle. L'intensité de la fluorescence retardée, qui varie comme n^2 décroît également d'une façon exponentielle mais avec une durée de vie égale à $(2\beta)^{-1}$, c'est-à-dire à la moitié de la durée de vie de l'état triplet .

B - ANTHRACENE

Pour l'anthracène cristallisé la limite "rouge" de l'absorption $S^* \longleftarrow S$ se trouve en 381 mμ. Si au moyen de l'écran Wratten n°8 on limite l'excitation aux radiations du mercure de longueurs d'onde supérieures à 450 mμ, on observe aussi bien à la température ordinaire qu'à celle de l'azote liquide, une fluorescence retardée dont le spectre est identique à celui de la fluorescence directe, excitée par les radiations ultra-violettes, à la même température. Nous obtenons les mêmes spectres que Singh et Stoïcheff [V, 5] qui éclairaient leur cristal avec la raie 6943 Å d'un laser à rubis mais ne séparaient pas la fluorescence de très courte durée due à l'absorption simultanée de deux photons par une même molécule de la fluorescence retardée due à l'annihilation de deux excitons triplets (*).

Nous avons cherché à vérifier qu'à toute température, la fluorescence retardée excitée par la bande interdite T $\longleftarrow$ S, était

---

(*) Mais suivant la température, nous trouvons comme ces auteurs, que la répartition d'intensité entre les bandes est différente.

due à un mécanisme à deux photons. Dans cette hypothèse, la courbe représentative de la variation de logarithme de l'intensité de la fluorescence retardée en fonction du logarithme de la puissance de l'excitation serait une droite de coefficient angulaire égal à 2. Les pentes des droites expérimentales (Fig. V,1 et V,2) sont respectivement égales à 2,3 et à 1,7 suivant que les mesures sont faites à 300°K ou à 77°K. Comme suivant les dimensions des grains de la poudre et de

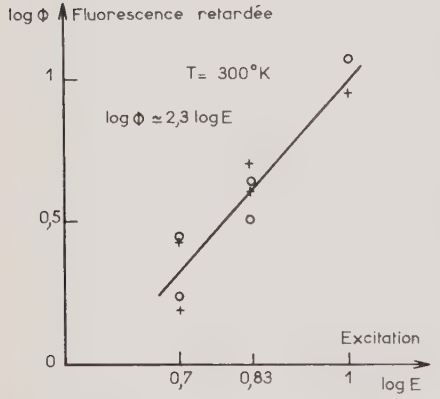


Figure V,1

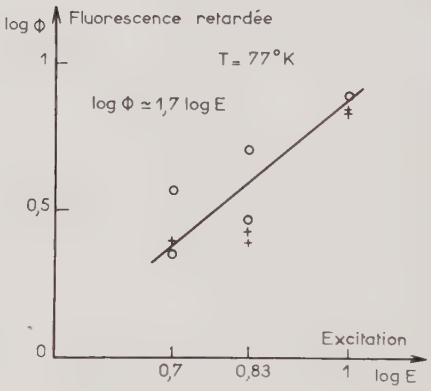


Figure V,2

leur tassement, l'absorption et l'émission varient énormément ; nous n'avons pas cherché de justification théorique pour cet écart de 15% à la valeur 2.

La durée de vie de la fluorescence retardée à été mesurée au phosphoroscope à vitesse variable. Les résultats sont reportés sur la figure V,3 .

A 300°K, avec une bande d'excitation centrée sur 380 mμ , nous trouvons une durée de vie de 0,75 ms. C'est la valeur que nous avions déjà obtenue à la température ordinaire pour la fluorescence retardée du naphtacène dissous dans l'anthracène (voir chapitre III). Nous avons vérifié que ces deux émissions ont même durée de vie et disparaissent simultanément si on abaisse la température

de quelques dizaines de degrés.

En opérant avec la même excitation ultra-violette mais à la température de 77°K, nous avons trouvé qu'il y a deux

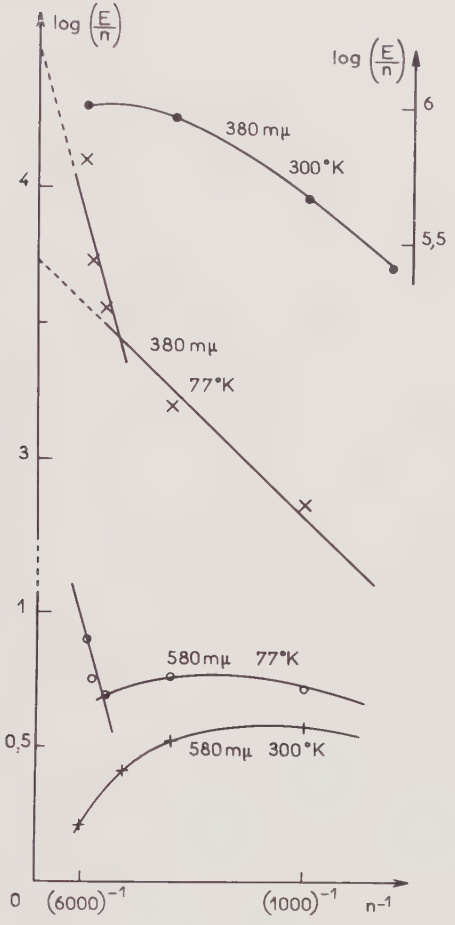


Figure V,3

émissions retardées $S^* \longrightarrow S$ de l'anthracène de durées de vie différentes, $\tau = 1,2 \times 10^{-4}$ s. et $\tau' = 5,5 \times 10^{-4}$ s. A partir de l'extrapolation, pour $n \longrightarrow \infty$, des droites $\log(\frac{E}{n}) = f(\frac{1}{n})$, on peut conclure

qu'à la fin de l'excitation, l'intensité de l'émission de longue durée représente seulement 3% de l'intensité totale [V,6]. Nous attribuons la plus intense à l'annihilation de l'exciton triplet et en déduisons pour les molécules d'anthracène du cristal dans l'état triplet une durée de vie double soit $2,4 \times 10^{-4}$ s.

On va confirmer l'origine de cette fluorescence retardée en éclairant le cristal, refroidi à 77°K, avec les raies jaunes de l'arc au mercure dont la longueur d'onde est très voisine du maximum d'absorption en 580 mμ, de la bande retardée T ⟵ S [V,2]. On trouve encore deux durées de vie pour la fluorescence retardée, soit encore $\tau = 1,2 \times 10^{-4}$ s. pour la composante la plus intense mais de l'ordre de 10^{-3} s. pour la plus faible.

A la température ordinaire, mais en conservant pour radiations excitatrices les raies jaunes du mercure, on n'observe plus que l'émission de longue durée; la forte diminution de la durée de vie de l'exciton triplet, et partant celle de la fluorescence retardée, expliquant la disparition de l'émission de courte durée de vie.

Si l'on se reporte aux courbes $\log \frac{E}{n} = f(\frac{1}{n})$ de la figure V,3 relatives à l'excitation U.V. (380 mμ) l'extrapolation pour $n \longrightarrow \infty$ des durées de vie montrent qu'à la fin de l'excitation, la fluorescence retardée est environ 80 fois plus intense à chaud qu'à froid.

En excitant par le visible (580 mμ), l'émission retardée qui ne peut provenir que de l'annihilation des excitons triplets, disparait à 300°K parce que de trop courte durée de vie pour émerger du phosphoroscope. On peut donc prévoir qu'à cette température, elle ne paraîtra pas même si on augmente son intensité par une excitation U.V. C'est pourquoi à - 20°C, on peut en définitive, comme nous l'avons signalé au chapitre III, supprimer toute fluorescence retardée : pour celle due à l'énergie d'excitation piégiée dans les dimères, à cette température, l'énergie thermique est inférieure à l'énergie d'activation (1 700 cm^{-1}), pour celle due à l'annihilation de l'exciton triplet la durée de vie est encore trop courte.

Nous avons signalé (chapitre III) qu'un échantillon d'anthracène monocristallin et très pur, préparé au Laboratoire du Pont de Nemours, réduit à l'état poudre, présentait à chaud une fluorescence retardée environ dix fois plus intense que celle de nos

échantillons les plus purs. Nous avions attribué à un plus grand nombre de pièges dimères cette forte intensité, sa plus longue durée de vie, et cependant sensiblement la même énergie d'activation ($\simeq 1500\ cm^{-1}$).

Si l'on opère à 77°K, l'émission $S^* \longrightarrow S$ ne représente plus que quelques centièmes (4 à 5%) de celle de nos échantillons. Ce résultat s'explique par la capture définitive, à cause du nombre plus élevé de pièges, d'une fraction importante de l'énergie de l'exciton singulet, issu de l'annihilation de deux triplets; ce qui réduit d'autant l'émission radiative $S^* \longrightarrow S$. On retrouve encore ici l'efficacité des pièges (dimères ou impuretés) sur les émissions retardées.

Dans nos expériences où la concentration en triplets reste faible, l'annihilation des excitons triplets ne modifie guère leur durée de vie, qui est sensiblement double de la valeur mesurée sur la fluorescence retardée, soit $2,4 \times 10^{-4}$ s. à 77°K. Quand on excite le cristal avec les éclairs d'un laser déclenché [V, 4] la décroissance avec le temps de l'intensité de la fluorescence retardée ne devient exponentielle que 20 ms. environ après la fin de l'excitation, lorsque son intensité ne représente plus qu'une infime partie de l'intensité initiale. La durée de vie correspondante s'élève à 10 ms, aussi bien à froid qu'à chaud.

Comme nous avons vu par l'étude de la benzophénone cristallisée (chapitre IV), et par celle indirecte de l'anthracène, que la durée de vie est considérablement raccourcie à température élevée, on ne peut songer à relier directement cette émission à l'exciton triplet. On pourrait envisager une fluorescence différée : des excitations bi ou pluri-photoniques pouvant provoquer la photoïonisation de la molécule.

C'est parce que l'émission de faible intensité mais de durée relativement longue (5×10^{-4} s. à 77°K et 10^{-3} s. à 300° K) persistait à chaud avec sensiblement une même durée de vie que nous avons renoncé à la relier à l'annihilation de deux excitons triplets.

C - PHENANTHRENE

Nous avons utilisé le phénanthrène le mieux purifié par fusion de zones; la fraction molaire de l'anthracène y est voisine de 10^{-8}. En filtrant le rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure SP.500 par une gélatine Wratten 2B on supprime toutes les radiations excitatrices de longueur d'onde inférieure à 380 mμ . Comme la limite "rouge" de l'absorption $S^* \longleftarrow S$ se trouve en 28 980 cm^{-1} (ou 345 mμ) on élimine toute possibilité d'une excitation de l'exciton singulet du phénanthrène. A 77°K, les émissions retardées que l'on observe sont uniquement les émissions retardées $S^* \longrightarrow S$ et $T \longrightarrow S$ de l'anthracène (Fig. V, 4). Avec un échantillon plus riche en anthracène (10^{-5}), l'émission $S^* \longrightarrow S$ disparaît tandis que l'intensité de l'émission $T \longrightarrow S$ augmente.

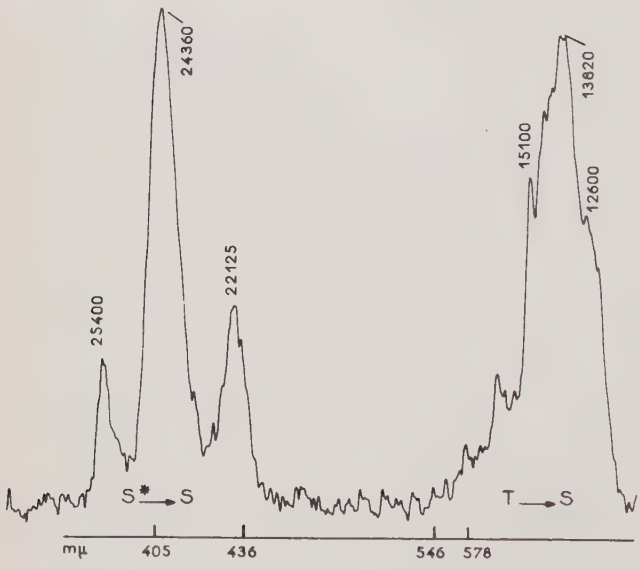


Figure V, 4

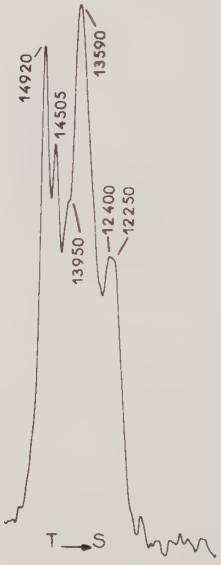


Figure V, 5

Nous avons identifié l'émission $T \longrightarrow S$ de l'anthracène par comparaison avec le spectre de phosphoroscence d'une solution de ce carbure dans l'heptane normal ($c \simeq 10^{-3}$ ML^{-1})

cristallisée à 77°K et excitée en lumière de Wood (Fig.V,5). Les trois maxima principaux qu'on observe avec cette solution en 14 920, 13 590 et 12 400 cm^{-1} sont déplacés vers le rouge de 200 cm^{-1} environ quand on passe à la solution dans le cristal de phénanthrène [V,7].

C'est la raie indigo du mercure (436 mμ), qui est la plus efficace pour porter les molécules de phénanthrène dans leur état triplet. Nous ne connaissons pas le spectre d'absorption T ⟵ S du cristal du phénanthrène. Selon que nous adoptons pour bande origine (0,0) le début de l'émission T ⟶ S du phénanthrène dissous dans le biphényle (21 370 cm^{-1}) [V,8] ou dans l'heptane (21 600 cm^{-1}) [V,9] la première bande vibronic intense de l'absorption T ⟵ S qui correspond à la vibration symétrique 1 350 cm^{-1} dans l'état fondamental et 1 405 cm^{-1} dans l'état S^*, peut se trouver entre 23000 et 22720 cm^{-1} donc très proche de la raie indigo du mercure (22 944 cm^{-1}).

C'est la migration de l'exciton triplet du phénanthrène qui, d'une part, par transfert T ⟶ T, porte dans l'état triplet les molécules d'anthracène, d'où l'émission T ⟶ S de cette impureté et d'autre part, par annihilation de deux excitons triplets, porte des molécules de phénanthrène dans l'état singulet excité; cet exciton singulet à son tour se déplace dans le cristal et porte les molécules d'anthracène dans leur état S^*, d'où une émission S^* ⟶ S retardée. La probabilité de la conversion intersystème S^* ⟶ T des molécules d'anthracène isolées est négligeable devant celle de la transition radiative S^* ⟶ S.

Si on augmente la concentration, l'intensité de la fluorescence retardée S^* ⟶ S diminue considérablement tandis que l'émission T ⟶ S de l'anthracène augmente. Les deux processus de désactivation de l'exciton triplet, annihilation pour l'émission S^* ⟶ S retardée et transfert T ⟶ T pour l'émission T ⟶ S sont compétitifs : l'augmentation de la concentration en anthracène avantage le second aux dépens du premier.

Ces émission retardées de l'anthracène étant de faible intensité et de relativement longues durées (plusieurs millisecondes), la mesure de leur durée de vie avec le phosphoroscope à vitesse variable nécessite de longues poses. L'emploi d'émulsion très sensibles dans le bleu (Kodak 2 475, 1 600 A.SA.) a permis cependant d'aboutir dans le cas de l'émission S^* ⟶ S. A 77°K, et en excitant avec une bande centrée sur 440 mμ, on trouve 5×10^{-3} s., ce qui

permet de fixer la durée de l'exciton triplet du phénanthrène à 10 millisecondes.

Pour l'émission T $\longrightarrow$ S de l'anthracène qui apparaît dans une région spectrale (670 mμ) où les émulsions sont peu sensibles, nous avons essayé d'augmenter la concentration en triplet en utilisant une excitation ultra-violette. Nous avons seulement pu vérifier que l'émission $S^* \longrightarrow S$ de l'anthracène avait la même durée de vie, 5×10^{-3} s. qu'en excitation bleue mais pour l'étude de l'émission T $\longrightarrow$ S, la longue durée des poses entraînait une photo-oxydation et un jaunissement du cristal.

D - NAPHTALENE

Comme à la température ordinaire, avec les échantillons les plus purs, c'est-à-dire renfermant moins de 10^{-10} d'anthracène, on obtient à 77°K les émissions $S^* \longrightarrow S$ retardées du naphtalène et de l'anthracène si on éclaire le cristal par des radiations de longueurs d'onde inférieures à 310 mμ. Mais suivant la température elles sont dues à des mécanismes tout différents; à basse température il ne peut s'agir que de l'annihilation de deux excitons triplets. Ces deux émissions ont des durées de vie identiques, soit d'après nos mesures, 0,15 ms. On doit donc attribuer une durée de vie double, soit 0,30 ms à l'exciton triplet du naphtalène.

Avec des émulsions sensibles au rouge, on obtient également le spectre de phosphorescence T $\longrightarrow$ S de la molécule d'anthracène, avec une durée de vie beaucoup plus longue que celle de l'exciton triplet. Elle s'explique par les transferts T $\longrightarrow$ T naphtalène-anthracène plus efficaces que la conversion intersystème $S^* \longrightarrow$ T dans la molécule d'anthracène isolée.

Avec des échantillons plus riches en anthracène (10^{-5} à 10^{-6} par exemple) l'émission T $\longrightarrow$ S de l'anthracène se renforce tandis que l'émission $S^* \longrightarrow$ S du naphtalène disparaît et qu'il persiste une faible émission $S^* \longrightarrow$ S de l'anthracène. Les transferts T $\longrightarrow$ T naphtalène-anthracène, en diminuant la densité des excitons triplets, réduisent considérablement celle des excitons singulets issus de l'annihilation, puisque leur nombre varie comme le carré de la concentration en triplets.

L'excitation par les raies visibles de notre arc au mercure est restée ici sans effet. La seule radiation appartenant au spectre d'excitation 436 mμ, coïncide avec une bande de faible intensité de combinaison 23 029 cm^{-1}. C'est pourquoi la concentration en triplet reste trop faible pourqu'on observe les effets de leur annihilation ($S^* \longrightarrow S$ retardée) ou de leur transfert $T \longrightarrow T$ ($T \longrightarrow S$ de l'anthracène).

RESUME ET CONCLUSIONS

Cette étude des luminescences retardées de quelques cristaux moléculaires, purs ou dopés, nous a permis de préciser le mécanisme de ces émissions qui fait intervenir la migration des excitons (singulets ou triplets), leur capture et leur annihilation.

Les fluorescences retardées, quelle qu'en soit l'origine, sont toujours de faible intensité, si on les compare à la fluorescence directe. Comme ces deux émissions ont la même composition spectrale, dans la détection photoélectrique faisant suite à une excitation par éclairs brefs, la "queue" d'éclair de la fluorescence directe et la fluorescence retardée qui ont des durées comparables (10^{-4} s.) ne peuvent être rigoureusement séparées. C'est pourquoi nous avons utilisé pour les mesures de vie, un phosphoroscope type Becquerel de vitesse variable à volonté et mesurable jusqu'à 6 000 t/mn. Judicieusement interprêtée, la variation des flux aux différentes vitesses permet de comparer les intensités, en fin d'excitation, de deux émissions de durées de vie différentes.

La séparation spectrale des différentes luminescences est souvent nécessaire. Le succès de notre étude est dû à l'emploi de spectrographes lumineux, à objectif catadioptique, à optique de verre ou de quartz que nous avons mis au point à partir d'un prototype qui avait déjà fait ses preuves au Laboratoire. Enfin la méthode de purification par fusion de zones nous a permis d'obtenir certains cristaux de grande pureté.

Pour les cristaux de naphtalène, de phénanthrène, et d'anthracène dopés, on avait observé à la température ordinaire une fluorescence retardée de l'impureté (anthracène et naphtacène). A partir de nos cristaux solvants de meilleure pureté, nous avons pu entreprendre une étude systématique dans un domaine plus étendue de concentration. Nous avons découvert qu'à la fluorescence retardée de l'impureté s'ajoutait celle du solvant, si le cristal était suffisamment pur et que ces deux émissions avaient la même durée de vie, de l'ordre de la milliseconde.

Nous avons montré que l'intensité de ces émissions diminuait rapidement si on abaissait la température de quelques dizaines de degrés. Nous en avons déduit une énergie d'activation, commune aux fluorescences retardées du soluté et du solvant, mais variant avec le cristal solvant, dans le même sens que le doublet Davydov de l'exciton singulet d'où l'idée de relier la profondeur des pièges à l'éclatement des niveaux excités d'un dimère lorsque les plans des deux molécules sont parallèles. Lorsque sous l'effet de l'agitation thermique une partie de l'énergie piégée atteint le niveau excité du cristal, l'exciton singulet retardé, tout comme l'exciton direct, peut provoquer la fluorescence des molécules du solvant et des molécules d'impureté, ces dernières plus avantagées que dans l'excitation directe. La durée de vie de ces deux émissions est pratiquement celle des pièges.

La benzophénone est un des rares cristaux dont on ait observé l'exciton triplet en émission, mais son étude a pris un nouveau départ dès qu'on a pu disposer de produit pur.

Avec des échantillons prélevés sur les parties monocristallines du tube à fusion de zones, par excitation en lumière de Wood, à 77°K, on obtient un spectre de phosphorescence (I) qui coïncide avec celui de la molécule en solution rigidifiée. Mais en fondant, puis solidifiant avec des vitesses différentes le même échantillon, on observe un second spectre (II) de plus faible intensité, de même structure vibrationnelle que le spectre I mais décalé de 1000 cm^{-1} environ vers le rouge. A cause de leurs différences de durée de vie, $\tau_I = 1,8 \times 10^{-4}$ s. et $\tau_{II} = 2,6 \times 10^{-3}$ s., leurs intensités relatives sont inversées à la sortie du phosphoroscope. Le spectre II doit être attribué à des molécules de benzophénone dont l'environnement est différent de celui de l'ensemble du cristal; le polymorphisme de la benzophénone nous a suggéré la persistance d'ilôts d'une des formes stables au-dessous de 48°C.

Nous avons repris et développé l'étude des transferts triplet-triplet dans les mélanges cristallisés de benzophénone et de naphtalène.

Dans le cas des cristaux dopés au naphtalène, on peut étudier sans difficulté la phosphorescence sensibilisée du naphtalène ($\tau = 2,3$ s.) en éliminant complètement par le phosphoroscope tournant lentement la phosphorescence beaucoup plus intense du solvant ($\tau = 1,8 \times 10^{-4}$ s.). La variation avec la concentration en

naphtalène des deux émissions nous a conduit à une valeur de 56 Å pour le rayon de diffusion de l'exciton triplet de la benzophénone.

Avec les cristaux de naphtalène dopés à la benzophénone, même en excitant par la seule lumière de Wood, on obtient le spectre T ⟶ S de la molécule de naphtalène; nous avons signalé (Chapitre III) que ce spectre est absent dans l'émission des cristaux purs de naphtalène excités par l'ultra-violet. Il s'agit donc encore ici d'un transfert triplet-triplet au contact des rares molécules de benzophénone. Ainsi l'exciton triplet d'une molécule de naphtalène voisine d'une molécule de benzophénone, contrairement à ce qui se produit pour les autres molécules du cristal, échappe à la désactivation sans émission et à la migration d'où l'idée d'un environnement privilégé de ces molécules du soluté.

L'étude de la finesse des bandes de la phosphorescence sensibilisée du naphtalène montre que la benzophénone joue le rôle d'un excellent solvant cristallisé, comme on l'entend depuis Shpolsky, meilleur solvant que le plus efficace des alcanes, ici le pentane-normal. Comme cette finesse persiste dans tous les mélanges, même lorsque la concentration en benzophénone-donneur est devenue inférieure à 10^{-3} (mole/mole), nous pensons que cet environnement peut se limiter à une molécule de benzophénone de part et d'autre du plan de la molécule de naphtalène.

L'excitation de la fluorescence par la raie rouge d'un laser déclenché s'est révelée très efficace dans le cas de l'anthracène, mais d'une part les mécanismes mis en jeu sont multiples, et d'autre part la longueur d'onde 6943 Å est en dehors du spectre d'absorption T ⟵ S du naphtalène et du phénanthrène.

La luminosité de nos spectrographes nous a permis d'étudier l'annihilation des excitons triplets avec différentes excitations U.V. et visibles. Nous avons toujours opéré à 77°K pour éliminer la fluorescence retardée due aux pièges dimères et pour augmenter la durée de vie des triplets et donc l'efficacité de nos phosphoroscopes. Avec nos faibles concentrations en triplet, la décroissance avec le temps des émissions retardées qui émergent du phsophoroscope est toujours exponentielle.

Avec l'anthracène, nous avons péré en excitation U.V. (380 mμ) et visible; les raies jaunes du ercure se montrent suffisamment efficaces. La durée de vie 1,2 10^{-4} s. de la fluorescence retardée est beaucoup plus courte que c le, 10 ms, obtenue à chaud comme à froid, mais plus de 20 ms ap s l'éclair du laser (Avakian et Coll.), sans aucun rapport avec ce u'on peut attendre de la durée de vie des triplets à la température o linaire.

Avec notre phénanthrène le us pur, renfermant moins de 10^{-7} mole/mole d'anthracène, on obt ent seulement les émissions retardées $S^* \longrightarrow S$ et $T \longrightarrow S$ de l'impu eté, la seconde due uniquement aux transferts triplet-triplet, la rai indigo du mercure est très efficace, si l'on veut limiter l'excitation du phénanthrène à sa bande interdite $T \longrightarrow S$. Les mesures de durée de vie conduisent à une valeur 10 ms pour l'exciton triplet du ph nanthrène à 77°K .

Dans le cas du naphtalène, au une raie visible du mercure n'est suffisamment absorbée pourqu'on pu sse y exciter direc - tement le triplet. En utilisant une excitation U.V , nous avons obtenu les fluorescences retardées $S^* \longrightarrow S$ du naphtalè e et de l'anthracène impureté, et trouvé qu'elles avaient la même dur e de vie 0,15 ms, ce qui confirme leur origine commune, à savoir l'an ihilation de triplets de durée de vie 0,30 ms.

En conclusion, nous pensons avo r montré que l'étude des luminescences retardées peut nous renseig er sur les propriétés des excitons singulet et triplet. Comme ces é ssions sont liées à la migration de l'énergie d'excitation, elles sont très sensibles à l'in - fluence d'impuretés, de défauts du cristal, qu peuvent échapper à d'autres modes d'analyse. C'est pourquoi, on peut espérer que, de nouvelles études sur des monocristaux de plus e plus purs ou convenablement dopés, des mesures à la température de l'hélium liquide, parce qu'elles pourraient préciser les différents effets de ces défauts, permettraient une extrapolation du comportement des excitons dans les cristaux parfaits, les seuls auxquels s'appliquent les théories que nous avons résumées en commençant ce mémoire.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

[I,1] On trouvera une analyse très poussée sur l'ensemble de ces travaux relativement anciens sur les vapeurs atomiques et moléculaires dans l'ouvrage de PRINGSHEIM (P) : "Fluorescence" - Interscience Publ. New-York,(1949).

[I,2] TERENIN (A.N.), KARYAKIN, Izvestia Akad.Nauk.SSSR Ser.Fiz. 1951 - 15 - 550.

[I,3] PERRIN (J.),Comptes Rendus, 1927, 184, 1097.

[I,4] PERRIN (F.),Annales de Physique, 1932, 17, 283.

[I,5] FORSTER (T.), Disc.Faraday Soc., 1959, 27, 7.

[I,6] DUBOIS (J.T.),"Transfert intermoleculaire d'énergie d'excitation électronique entre molécules complexes en solution fluide" dans "Actions Chimiques et biologiques des radiations", Masson, Paris (1966).

[I,7] ERMOLAEV (V.L.), SVESHNIKOVA (E.B.),Isvestia Akad.Nauk SSSR Ser.Fiz., 1962, 26, 29.
et Soviet Phys.Doklady, 1963, 8, 373.

[I,8] MARTINEZ (A.),Thèses, Bordeaux, 1967 (enregistrée au CNRS sous le n° AO.1518).

[I,9] DEXTER (D.L.), J.Chem.Phys., 1953, 21, 836.

[I,10] TERENIN (A.N.), ERMOLAEV (V.L.),
- Doklady Akad.Nauk.URSS,1952, 85, 547
- Trans.Faraday.Soc. 1956, 52, 1042.
- J.Chimie-Physique, 1958, 56, 698.

et ERMOLAEV (V.L.),Soviet Phys.USPEKHI, 1963, 80, 333.

[I,11] MARTINEZ (A.), J.Chimie-Physique, 1968, 65, 1431.

[I,12] FRENKEL (J.L.), Phys.Rev., 1931, 17 et 1276.

[I,13] DAVYDOV (A.S.),"Theory of molecular excitons" traduit par M.KASHA, Mc GRAW HILL, book company, Inc. New-York,(1962).

[I,14] Mc CLURE (D.S.),Solid State Physics,1959, 8, 1.

[I,15] WOLF (H.C.), Solid State Physics, 1959, 9, 1.

[I,16] CRAIG (D.P.), WALMSLEY (S.H.), "Electrons in molecular crystals", W.A. Benjamin Inc. New-York, 1968.

[I,17] KASHA (M.), Radiation Research, 1963, 20, 55.

[I,18] MISRA (T.N.), Rev. Pure and Appl. Chem. 1965, 15, 39.

[I,19] CADAS (J.P.), COURPRON (C.), LOCHET (R.), ROUSSET (A.), Comptes Rendus, 1962, 254, 2490.

[I,20] HOCHSTRASSER (R.M.), J. Chem. Phys. 1963, 39, 3153.

[I,21] HIROTA (N.), HUTCHISON (C.A.), J. Chem. Phys. 1965, 42, 2869.

[I,22] JORTNER (J.), RICE (S.A.), KATZ (J.L.), CHOI (S.I.), J. Chem. Phys. 1965, 42, 309.

[I,23] CASTRO (G.), HOCHSTRASSER (R.M.), J. Chem. Phys. 1966, 44, 412.

[I,24] PESTEIL (P.), PESTEIL (L.), Comptes Rendus, 1966, 263 B, 306.

[I,25] HANSON (D.M.), ROBINSON (G.W.), J. Chem. Phys. 1965, 43, 4174.

[I,26] CHOI (S.I.), JORTNER (J.), RICE (S.A.), SILBEY (R.), J. Chem. Phys. 1964, 41, 3294.

[I,27] Les travaux théoriques de l'équipe JORTNER, RICE, CHOI et coll. se trouvent reportés dans la mise au point " Comments on the theory of the exciton states of molecular crystals" par RICE (S.A.) et JORTNER (J.) parue dans "Physics and Chemistry of the Organic Solid State", édité par FOX (D.), LABES (M.), WEISSBERGER (A.), vol. 3, pages 301 à 489 (Interscience Publishers, John Wiley and Sons, Inc. New-York, 1967).

[I,28] MUEL (B.) - Thèses, Paris, 1962.
- Comptes Rendus, 1962, 255, 3149.

[I,29] PARKER (C.A.), HATCHARD (C.G.), Proc. Chem. Soc. G.B. 1962, 147.
PARKER (C.A.) - Proc. Roy. Soc. 1963, 276, 125.
- Nature 1963, 200, 331.

[I,30] NIKITINE (S.) Progress in Semiconductors, 1962, 6, 233.

[I,31] PESTEIL (P.), PESTEIL (L.), Comptes Rendus, 1966, 263, 306. et BENARROCHE (M.), Annales de Physique, 1967, 2, 27.

[I,32] PESTEIL (P.), DANOY (J.P.), Comptes Rendus, 1965, 261, 1505.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

[II,1] LACUEILLE (R.), Thèse de 3ème cycle de Physico-chimie structurale, Bordeaux, 1959.

[II,2] LOCHET (R.), CLASTRE (J.), Revue d'Optique, 1950, 29, 273.

[II,3] LOCHET (R.), ROUSSET (Y.), J. Physique, 1963, 24, 286.

[II,4] ROUSSEAU (E.), Diplôme d'Etudes Supérieures, Bordeaux, 1965.

[II,5] DUPUY (F.), Thèse de 3ème cycle de Physico-chimie structurale, Bordeaux, 1964.

[II,6] MARTINEZ (A.), J. Physique, 1963, 24, 117 A.

[II,7] ROUSSET (Y.), DUPUY (F.), LOCHET (R.), Rev. Physique Appliquée, 1968, 3, 250.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

[III,1] ROUSSET (Y.), Comptes Rendus, 1964, 258, 4687.

[III,2] TEISSEIRE (S.), Thèse de 3ème Cycle de Physico-chimie structurale, Bordeaux, 1964.

[III,3] DAMMERS-DE KLERK (A.), Molecular Physics, 1958, 1, 141.

[III,4] HAM (N.S.),RUEDENBERG (K.), J.Chem.Phys., 1956, 25, 13.

[III,5] CRAIG (D.P.),WALMSLEY (S.H.), Molecular Physics, 1961, 4, 113.

[III,6] CRAIG (D.P.), GORDON (R.D.), Proc.Roy.Soc. 1965, A.288, 69.

[III,7] LACEY (A.R.), LYONS (L.E.), J.Chem.Soc. 1964, 5393.

[III,8] ZIMA (V.L.), KRAVCHENKO (A.D.), FAIDYSH (A.N.), Optics and Spectrocopy, 1966, 20, 240.
ZIMA (V.L.), FAIDYSH (A.N.), Optics and Spectrocopy, 1966, 20, 566.

[III,9] SIMPSON (O.), Proc.Roy.Soc. 1956, A.238, 402.

[III,10] KASHA (M.), NAUMAN (V.), J.Chem.Phys., 1949, 17, 516.

[III,11] MARTINEZ (A.), J.Physique Appliquée, 1963, 24, 117 A.

[III,12] WOLF (H.C.), "Energy Transfer in organic crystals : a survey of experiments" dans "Advances in atomic and molecular physics", 1967, 3, 119.
édité par BATES (D.R.), ESTERMANN (I.), Academic press. New-York, 1967.

BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE IV

[IV,1] CADAS (J.P.),COURPRON (C.), LOCHET (R.), ROUSSET (A), Comptes Rendus, 1962, 254, 2490.
ROUSSET (A.), LOCHET (R.), CADAS (J.P.), Journal de Physique, 1963, 24, 141.

[IV,2] HOCHSTRASSER (R.M.), J.Chem.Phys. 1963, 39, 3153.

[IV,3] Mc CLURE (D.S.), HANST (P.L.), J.Chem.Phys. 1955, 23, 1772.

[IV, 4] TURRO (N.J.), "Molecular Photochemistry" W.A. Benjamin, New-York, 1965, p.75.

[IV, 5] PESTEIL (P.), PESTEIL (L.), Comptes Rendus, 1966, 263 B, 306.

[IV, 6] MOOMAW (W.R.), EL-SAYED (M.A.), J.Chem.Phys. 1966, 45, 3890. J.Chem. Phys. 1968, 48, 2502.

[IV, 7] ROUSSET (Y.), Comptes Rendus, 1968, 266, 1600.

[IV, 8] GAEVSKII (A.S.), ROSKOLODKO (V.G.), FAIDYSH (A.N.), Optics and Spectroscopy, 1967, 22, 124.

[IV, 9] GAEVSKII (A.S.), FAIDYSH (A.N.), Soviet Physics Doklady, 1967, 12, 130.

[IV, 10] TIMMERMANS (J.), "Les constantes physiques des composés organiques", Masson, Paris, 1953, p.413.

[IV, 11] TERENIN (A.N.), ERMOLAEV (V.L.),
- Doklady.Akad.Nauk.URSS, 1952, 85, 547.
- Trans.Faraday Soc. 1956, 52, 1042.
- J.Chimie-Physique, 1958, 56, 698.

et ERMOLAEV (V.L.), Soviet Phys.USPEKHI, 1963, 80, 333.

[IV, 12] KURNAKOW (N.), EFERMOW (N.N.), Ann.Inst.Pol. Pierre le Grand, 1912, 18, 105 - Tables annuelles des constantes, p.88-89.

[IV, 13] CASTRO (G.), HOCHSTRASSER (R.M.), J.Chem.Phys. 1966, 44, 412.

[IV, 14] HANSON (D.M.), ROBINSON (G.W.), J.Chem.Phys. 1966, 43, 4174.

[IV, 15] HUTCHISON (C.A.), MANGUM (B.W.), J.Chem.Phys. 1958, 29, 952.

[IV, 16] ZMERLI (A.), J.Chimie-Physique, 1959, 56, 408.

[IV, 17] PERRIN (J.), Comptes Rendus, 1927, 184, 1097.

[IV,18] LEWIS (G.N.), KASHA (M.), J.Am.Chem.Soc.1944, 66, 2100.

[IV,19] SHPOLSKY (E.V.), Optics and Spectroscopy, 1958, 4, 620.
SHPOLSKY (E.V.), KLIMOVA (L.A.), Izvest.Akad.Nauk.URSS, 1959, 23., 23.
BOLOTNIKOVA (T.N.), Izvest.Akad.Nauk.URSS, 1959, 23, 29.

[IV,20] COURPRON (C.), LOCHET (R.), MEYER (Y.), ROUSSET (A.), Comptes Rendus, 1960, 250, 3095.
Comptes Rendus, 1960, 250, 3549.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V

[V,1] DUPUY (F.), LOCHET (R.), ROUSSET (A.), Comptes Rendus, 1964, 258, 4223.

[V,2] AVAKIAN (P.), ABRAMSON (E.), KEPLER (R.G.), CARIS (J.C.), J.Chem.Phys. 1963, 39, 1127.
AVAKIAN (P.), ABRAMSON (E.), J.Chem.Phys. 1965, 43, 821.

[V,3] HANSON (D.M.), ROBINSON (G.N.), J.Chem.Phys. 1965, 43, 4174.

[V,4] KEPLER (R.G.), CARIS (J.C.), AVAKIAN (P.), ABRAMSON (E.), Phys.Rev.Letters, 1963, 10, 400.

[V,5] SINGH (S.), STOICHEFF (B.P.), J.Chem.Phys. 1963, 38, 2032.

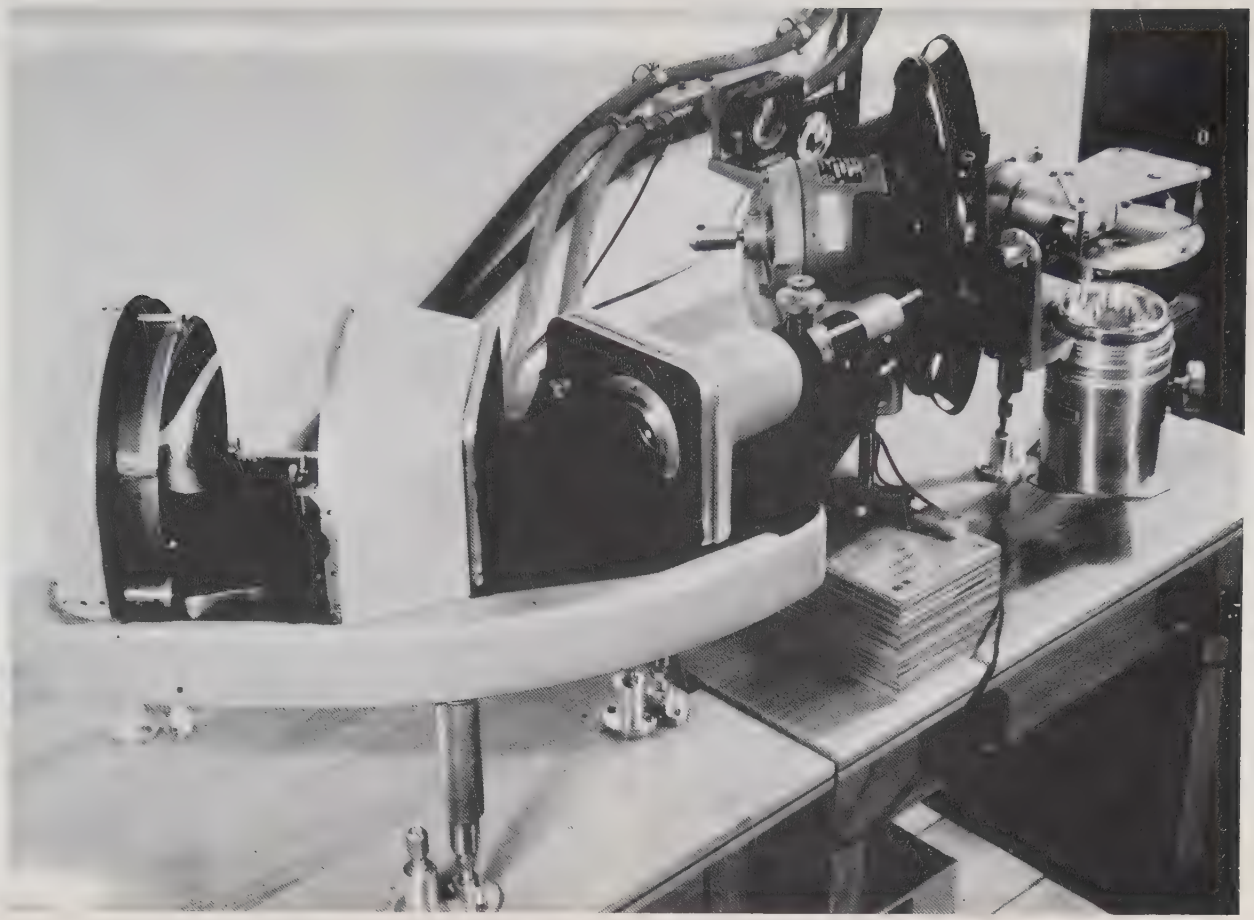
[V,6] ROUSSET (Y.), DUPUY (F.), LOCHET (R.), Rev.Phys.Appliquée, 1968, 3, 250.

[V,7] ROUSSET (Y.), Comptes Rendus, 1965, 260, 6834.

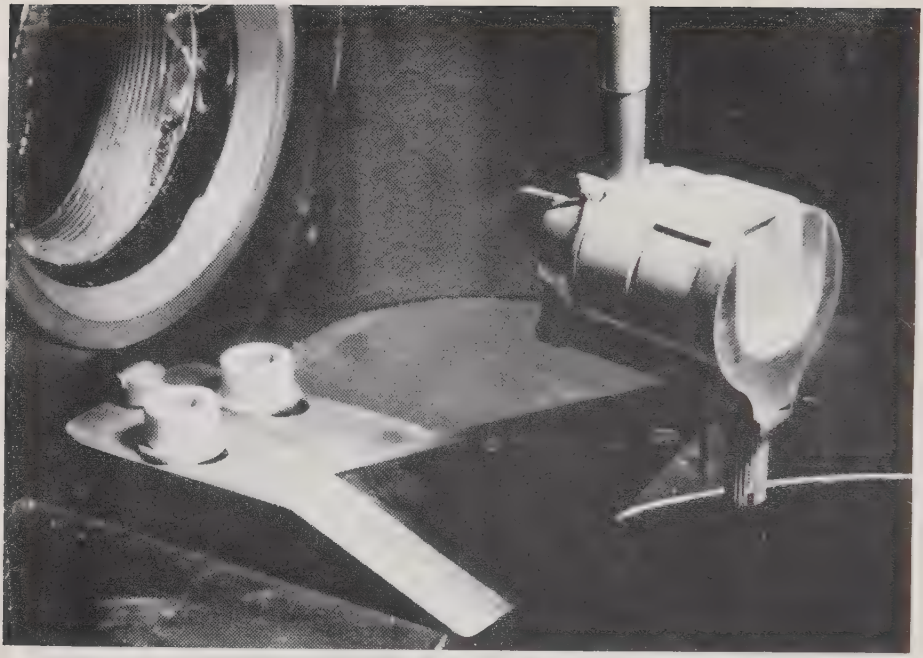
[V,8] HIROTA (N.), J.Chem.Phys. 1965, 43, 3354.

PLANCHES HORS-TEXTE

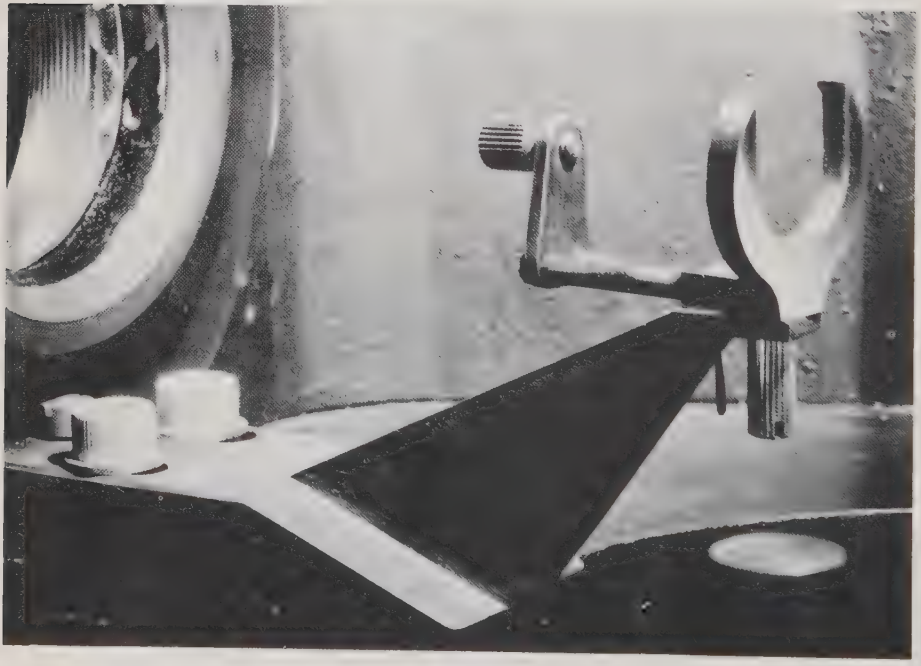
Ensemble phosphoroscope synchrone – Spectrographe à optique de quartz



Ensemble spectrographe à optique de quartz - Phosphoroscope synchrone



Intérieur du spectrographe : châssis sur son support



Intérieur du spectrographe : support du châssis

Vu et approuvé,
Bordeaux, le 4 mars 1969,
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CALAS.

Vu et permis d'imprimer,
Bordeaux, le mars 1969,
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,

J. BABIN.